



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

BATERIE PRO MEDICÍNSKÉ APLIKACE

BATTERIES FOR MEDICAL APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lenka Pagáčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2018

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Lenka Pagáčová

ID: 154644

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Baterie pro medicínské aplikace

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se se základním principem funkce baterií a akumulátorů. Popište jednotlivé typy akumulátorů a baterií využívaných v medicínských aplikacích a jejich vývoj. Více se pak zaměřte na využití lithiových baterií a lithno-iontových akumulátorů. Dále pak popište nové typy technologií, které by se mohly v následujících letech uplatnit v medicínské praxi. V praktické části se zaměřte na výrobu elektrod pro akumulátory Li-S. Otestujte různé varianty uhlíkových aditiv pro zvýšení vodivosti elektrody. Výsledné elektrody charakterizujte pomocí elektrochemických metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem různých uhlíkových materiálů na vlastnosti Li-S akumulátorů. V teoretické části práce jsou popsány primární a sekundární elektrochemické zdroje se zaměřením v medicínských aplikacích. Druhá kapitola se jednotlivě věnuje lithiovým článkům. Hlavní částí práce je praktická výroba elektrod pro Li-S akumulátor s využitím různých druhů uhlíkových materiálů. Vlivy těchto materiálů na vlastnosti akumulátorů jsou zkoumány pro určení nejvhodnějšího z pohledu dosažené kapacity a stability.

KLÍČOVÁ SLOVA

Článek, baterie, akumulátor, zdroj, lithium, síra, medicína, nové technologie

ABSTRACT

This master's thesis deals with the influence of different carbon materials on the properties of Li-S accumulators. The theoretical part of the thesis describes primary and secondary electrochemical sources with a focus on medical applications. The second chapter deals individually with a lithium article. The main part of the thesis is the practical production of electrodes for Li-S accumulators using different types of carbon materials. The effects of these materials on the properties of accumulators are investigated to determine the most appropriate in terms of capacity and stability.

KEYWORDS

Cell, battery, accumulator, source, lithium, sulphur, medicine, new technologies

PAGÁČOVÁ, L. *Baterie pro medicínské aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu na tému „Baterie pro medicínské aplikace“ vypracovala samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autorka uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušila autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúceho zákona č. 121/2000 Zb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka č. 40/2009 Zb.

V Brne dňa: 22. mája 2018

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce Ing. Tomášovi Kazdovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej diplomovej práce.

V Brne dňa: 22. mája 2018

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	1
1 Elektrochemické články	2
1.1 História	2
1.2 Zapojenie elektrochemických článkov	3
1.3 Primárne články	4
1.3.1 Zn-C (Leclanché) primárny článok	4
1.3.2 Alkalický článok MnO_2	6
1.3.3 Článok na báze Hg-Zn	7
1.4 Sekundárne články	8
1.4.1 Všeobecne	8
1.4.2 Olovený akumulátor	9
1.4.3 Ni-Cd akumulátor	11
1.4.4 Akumulátor na báze Ni-MH	12
2 Lítiové články	14
2.1 História lítiových batérií	14
2.2 Lítium ako chemický prvok	15
2.3 Primárne lítiové články	15
2.3.1 Články s rozpustnou a pevnou katódou	15
2.3.2 Články na báze Li/ FeS_2	17
2.3.3 Systém Li/oxid vanadičitanu strieborného (Li/SVO)	17
2.4 Sekundárne lítiové články	19
2.4.1 Všeobecná charakteristika	19
2.4.2 Li-ion akumulátor	19
2.5 Faktory ovplyvňujúce bezpečnosť a manipuláciu	22
3 Využitie elektrochemických článkov v medicíne	23
3.1 Lítiové články pre medicínske aplikácie	23
3.2 Hybridné batériové zdroje pre implantovateľné lekárske použitie	24
3.3 Využitie olovených akumulátorov v medicínskych aplikáciách	25
3.4 Ako urobiť batérie pre zdravotnícke zariadenia spoľahlivejšími	26

4 Pokročilé technológie	28
4.1 Úvod do nových technológií	28
4.2 Systém kovového lítia a síry (Li-S).....	30
4.3 Diborid vanádu (VB ₂)	33
5 Použité metódy merania	35
5.1 Cyklická voltametria (CV)	35
5.2 Galvanostatické cyklovanie.....	36
5.3 Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS).....	36
6 Experimentálna časť	38
6.1 Priebeh experimentu.....	38
6.2 Príprava článku.....	39
6.3 Postup merania	39
6.4 Výsledky meraní	40
6.4.1 Referenčná vzorka: S + Super P.....	40
6.4.2 Vzorka č. 1: S + Super P + BP2000	43
6.4.3 Vzorka č. 2: S + Super P + HG3 (meranie č. 1).....	47
6.4.4 Vzorka č. 2: S + Super P + HG3 (meranie č. 2).....	50
6.4.5 Vzorka č. 3: S + Super P + LD2N.....	53
6.4.6 Vzorka č. 4: S + Super P + HD3	57
6.5 Porovnanie jednotlivých výsledkov	61
Záver	62
Literatúra	63
Zoznam obrázkov	66
Zoznam grafov	67
Zoznam tabuliek	69
Zoznam skratiek a symbolov	70

ÚVOD

Batériové zdroje sú elektrochemické články, ktoré už po stáročia pomáhajú uskladňovať elektrickú energiu. V roku 1800 bol Alessandro Volta schopný produkovať malé napájanie pomocou batérie, neskôr Michael Faraday ukázal súvislosť medzi magnetizmom a elektrinou. Odvtedy prešli batérie rôznym výskumom, kde boli ako prvé vyvinuté primárne batériové zdroje bez možnosti dobíjania a neskôr boli objavené sekundárne batériové zdroje, ktoré umožňujú elektrickú energiu nielen uchovať, ale aj opakovane dobíjať. Súčasné moderné technológie si vyžadujú adekvátny vývoj aj v tejto tematike „batériových zdrojov“. Momentálne využitie je v mobilných telefónoch, tabletoch, notebookoch, ale do budúcnosti sa s elektrochemickými článkami počíta napríklad pre elektromobilový priemysel, kde je práve najväčší potenciál využitia moderných technológií akumulátorov. Samozrejme sú stále na trhu aj produkty, ktoré sú napájané tradičnými primárnymi/ sekundárnymi článkami, no čím ďalej sú viac na ústupe.

Najväčší objem na trhu tvoria lítiové akumulátory. Práve článok lítium-síra je jedným z adeptov pre budúcnosť, kde však vedci stále skúmajú problém „kyvadlového efektu“ a rýchly úpadok kapacity tohto článku. Jednou z možností je nahradiť lítium za iný prvok a využiť prednosti prvku síra. Medzi tieto výhody sa zaraďuje hlavne nízka cena a váha, ekologickosť a ľahká dostupnosť síry. Ďalším nádejným materiálom do budúcnosti je diborid vanádu (VB_2), ktorého najväčšou výhodou je vysoká gravimetrická a volumetrická kapacita a to vďaka skutočnosti, že materiál je schopný uvoľniť až 11 elektrónov.

Nielen pre komerčné produkty na trhu, ale aj pre medicínske využitie si batériové zdroje našli dôležitú úlohu. Od načúvacích prístrojov, cez indikačné zariadenia, po implantovateľné kardiostimulátory a defibrilátory, sa využívajú primárne aj sekundárne elektrochemické články. Práve implantovateľné zariadenia sú jednou z oblastí, ktoré si vyžadujú postupný vývoj nových zdrojov energie, aby pacientom umožňovali čo najmenší a najmenej častý zásah do ľudského tela.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

1.1 História

Vývoj každého zariadenia je zjavne ovplyvnený jeho všeobecnou históriou a to platí aj pre lítiové batérie. Ako je známe, batérie alebo presnejšie elektrochemický článok je zariadenie, ktoré umožňuje, aby sa energia uvoľnená v chemickej reakcii premenila priamo na elektrický prúd. Aj keď existuje presvedčenie, že elektrochemický článok vznikol v prvom storočí pred našim letopočtom objavením takzvanej Bagdadovej batérie (založená počas archeologického vykopávania v zóne neďaleko Bagdadu a prisudzovaná perzskej civilizácii) je takmer všeobecne prijímané ako dielo Luigi Galvaniho na univerzite v Bologni v Taliansku a Alessandra Volty na univerzite v Pavii v Taliansku. Koncom osemnásteho storočia sa stal elektrochemický článok všeobecne známy. Tento dôležitý objav bol skutočne výsledkom sporu medzi dvoma vedcami. (1)

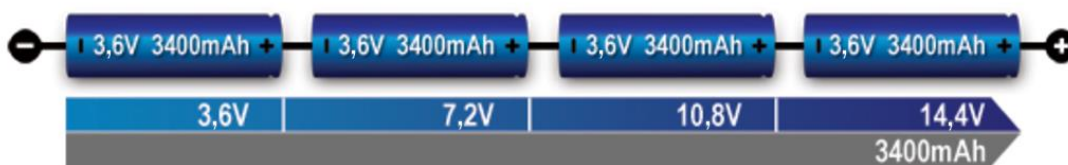
Zostrojením galvanického článku začal v roku 1800 **Alessandro Volta** písať novú históriu elektriny. Prvý článok sa skladal z medenej a zinkovej elektródy, ktoré boli ponorené do zriedenej kyseliny sírovej. Voltov článok, ktorý dával napätie približne 1 V, sa stal prvým stálym zdrojom elektrického prúdu. Do tejto doby sa elektrina vytvárala trením alebo indukčnou elektrinou. Premena chemickej energie na elektrickú je funkciou tohto článku. Elektrochemické (galvanické) články sa delia na primárne a sekundárne. Primárne články nám poskytujú veľmi drahú energiu, pretože slúžia len na jedno použitie. Z tohto dôvodu sú výhodnejšie sekundárne články (akumulátory), ktoré sa môžu opakovane vybiť a nabíjať. (2) (3) (4)

Alessandro Volta sa zaoberal javmi vznikajúcimi pri kontakte dvoch kovov. Pri jeho skúmaní sa dozvedel o pokusoch **Luigiho Galvaniho**, ktorý sa zaoberal experimentovaním so žabími stehienkami. Galvani spozoroval, že ich svaly sa sťahujú pri dotyku skalpelom. Konkrétne išlo o jav spôsobený vznikom elektrického napätia medzi dvoma kovmi (nástrojom a kovovým podkladom) prepojenými elektrolytom obsiahnutým v bunkách. Jedným z najpopulárnejších učeníkov Galvaniho, bol mladý lekár **Eusebio Valli**, ktorý ako prvý publikoval články o "živočíšnej elektrine". V roku 1793 Valli zhrnul všetky svoje štúdiá v oblasti galvanizmu v objeme 300 strán, s názvom Experimenty na živočíšnej elektrine. Bola to vtedy najkompletnejšia práca na túto tému, ktorá bola neskôr preložená do rôznych európskych jazykov. Volta definoval tieto pokusy správne a na počesť autora týchto experimentov nazval článok galvanickým. Dospel k zostrojeniu zdroja elektrickej energie (batérie) na základe pokusov s kovmi v tekutinách. Na rozdiel od minulosti, kde bolo meno významného talianskeho fyzika Volta spojené s termínom jednotky elektrického napätia, v súčasnosti sa odvodil termín „fotovoltaický“, čo znamená premenu svetelnej energie na elektrickú. Používa sa v súvislosti s modernými alternatívnymi zdrojmi energie – slnečnými elektrárnami. (3) (2) (4)

1.2 Zapojenie elektrochemických článkov

Jednočlánková konfigurácia je najjednoduchšia batéria, kde článok nepotrebuje prispôsobenie a ochranný obvod na malom článku môže byť jednoduchý. Typickými príkladmi sú mobilné telefóny a tablety s jedným Li-ion článkom 3,6 V. Ďalšie použitia jedného článku sú nástenné hodiny, ktoré zvyčajne používajú alkalický článok, náramkové hodinky a zálohovacie zariadenia, z ktorých má väčšina veľmi nízku spotrebu energie. (5)

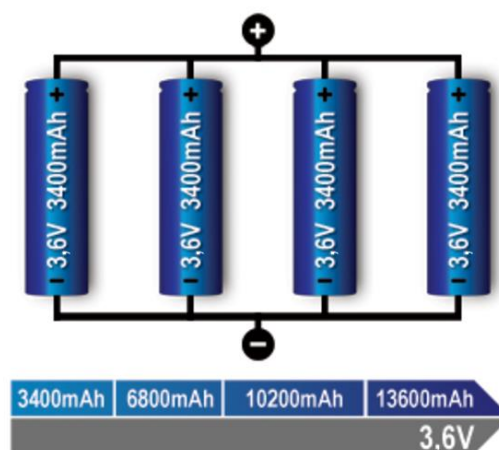
Prenosné zariadenia vyžadujúce vyššie napätie používajú batérie s dvoma alebo viacerými článkami zapojenými do série. Obr. 1 znázorňuje batériu so štyrmi Li-ion článkami s objemom 3,6 V v sérii (známe ako 4S), ktoré produkujú nominálnu hodnotu 14,4 V. Ďalšími príkladmi sériového zapojenia je šesťčlánkový olovnatý reťazec s 2 V, generujúci 12 V a štyri alkalické články s 1,5 V, generujúce 6 V. V prípade potreby nepárneho napätia, napríklad 9,5 V, sa zapája do série päť olovených článkov NiMH (NiCd) alebo tri Li-ion. Koncové napätie nemusí byť presné v prípade, ak je vyššie ako udáva zariadenie. Napájanie 12 V môže fungovať namiesto 9,5 V. Väčšina zariadení ovládaných batériami môže tolerovať určité preťaženie, musí však rešpektovať koncové vypínacie napätie. (5)



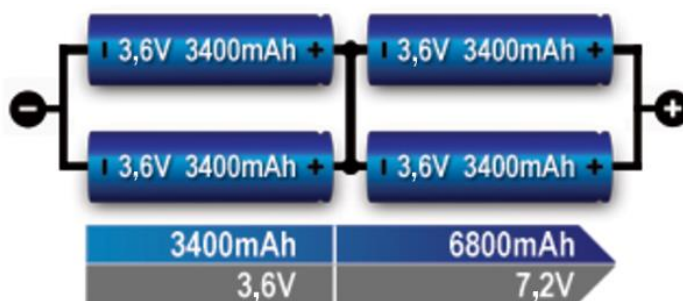
Obr. 1 – Sériové zapojenie štyroch článkov (5)

Ak sú potrebné vyššie prúdy a väčšie články nie sú k dispozícii alebo nezodpovedajú konštrukčnému obmedzeniu, môže byť paralelné zapojenie riešením. Väčšina článkových chemikálií umožňuje paralelné konfigurácie s malým vedľajším účinkom. Obr. 2 znázorňuje štyri paralelne zapojené články v usporiadaní P4. Nominálne napätie zobrazeného zapojenia zostáva na hodnote 3,6 V, ale kapacita (Ah) a doba prevádzky sa zvyšujú štyrikrát. Zlyhávajúci článok v paralelnom zapojení môže znížiť celkovú schopnosť vyvinúť konečnú kapacitu a prejavuje sa ako zvýšené samovybíjanie. (5)

Sériovo-paralelná konfigurácia zobrazená na Obr. 3 umožňuje flexibilitu návrhu a dosahuje požadované hodnoty napätia a prúdu so štandardnou veľkosťou článkov. Celkový výkon je výsledkom napätia-času-prúdu. Štyri 3,6 V články vynásobené 3400 mAh produkujú 12,24 Wh. Štyri energetické články s výkonom 3400 mAh môžu byť zapojené do série a paralelne, ako je to znázornené, aby získali 7,2 V a 12,24 Wh. Tenký článok umožňuje flexibilnú konštrukciu obalu, ale je potrebný ochranný obvod. Li-ion články sú vhodné na sériovo-paralelné konfigurácie, ale články potrebujú monitoring, aby zostali v medziach napätia a prúdu. Integrované obvody sú schopné tento monitoring zabezpečovať. (5)



Obr. 2 – Paralelné zapojenie štyroch článkov (5)



Obr. 3 – Sériovo-paralelné zapojenie štyroch článkov (2S2P) (5)

1.3 Primárne články

1.3.1 Zn-C (Leclanché) primárny článok

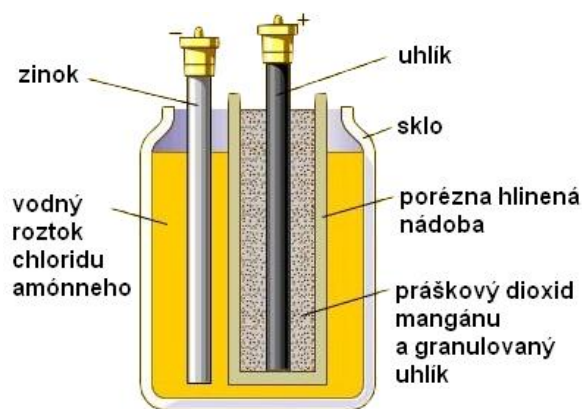
Leclanché alebo zinkovo-uhlíkové články existujú už viac ako 100 rokov a boli najpoužívanejšími kvôli ich nízkym nákladom, relatívne dobrým výkonom a okamžitou dostupnosťou. Tieto články boli navrhnuté tak, aby spĺňali požiadavky širokej škály aplikácií. Výrazné zlepšenie kapacity a skladovateľnosti boli vykonané v rokoch 1945 až 1965 použitím nových materiálov (napr. oxid manganičitý a chlorid zinočnatý) a nových návrhov (napr. papierom lemovaný článok). Nízka cena batérie Leclanché je jej hlavnou výhodou, ale stráca veľký podiel na trhu, kvôli novším primárnym článkom s vynikajúcimi výkonnostnými charakteristikami. (1)

Prvý prototyp batérie vznikol telegrafickým inžinierom z potreby poskytnúť spoľahlivejší a ľahko udržiavateľný zdroj energie pre telegrafické kancelárie. Tento článok bol jedinečný tým, že ako prvý využíval nízko korozívne činidlo chloridu amónneho ako elektrolyt, namiesto silných minerálnych kyselín tej doby. Článok bol vďaka tomu relatívne neaktívny až do pripojenia externého obvodu, lacný, bezpečný a poskytoval vynikajúcu životnosť pri skladovaní. (1)

Článok pozostával z amalgamovanej zinkovej tyče slúžiacej ako negatívna elektróda, roztoku chloridu amónneho ako elektrolytu a zmesi oxidu manganičitého

(burelu) a práškoveho uhlíku zabaleného okolo uhlíkovej tyče ako pozitívna elektróda. Pozitívna elektróda bol umiestnená do poréznej nádoby, ktorá bola následne umiestnená do štvorcovej sklenenej nádoby spolu s elektrolytom a zinkovou tyčou. Autor tejto batérie v roku 1876 vyvinul zlepšenie, ktoré odstraňovalo potrebu pórovitej nádoby pridaním spojiva živice (gumy). S ďalším vylepšením v roku 1888 prišiel Carl Gassner, ktorý vyvinul prvý „suchý“ článok s nerozbitnou nádobou, vytvorením anódy zo zinku do pohára, ktorý nahradil sklenenú nádobu. (1)

Zinkovo-uhlíkový článok, ktorý je znázornený na Obr. 4, používa zinkovú anódu, katódu oxidu manganičitého a elektrolyt chloridu amónneho a/alebo chloridu zinočnatého rozpustený vo vode. Uhlík je zmiešaný s oxidom manganičitým na zlepšenie vodivosti a zadržiavanie vlhkosti. Ako zahusťovadlo sa používa pšeničná múka, savý papier, sadra alebo škrobové látky. Napätie naprázdno tohto článku sa pohybuje okolo 1,5 V. (1) (6)

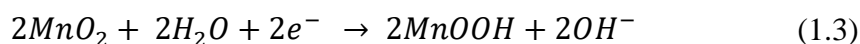
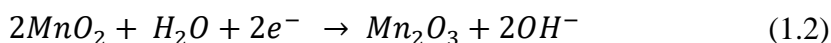


Obr. 4 – Základná schéma Leclanché článku (7)

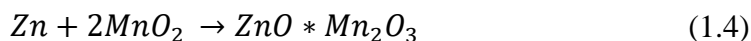
Na anóde prebieha jednoduchá oxidácia atómov zinku, ktorá je popísaná (1.1). (6)



Redukčný proces na katóde je podstatne zložitejší. V zásade prebieha redukcia mangánu obsiahnutého v MnO_2 v štvrtom stupni na rade zlúčenín obsahujúcich mangán v treťom oxidačnom stupni podľa vzťahov (1.2) (1.3). (6)



Celková zjednodušená reakcia článku je (1.4). (1)



Niektoré látky vznikajúce behom vybíjania článku sú zle elektricky vodivé a ich objem sa postupne zväčšuje. Tento jav má za následok, že vnútorný odpor článku rastie a teda napätie klesá. Ak napätie článku poklesne pod 0,9 V, pokladá sa za vybitý. Hustota energie dosahuje 80 Wh/kg a jedná sa o spoľahlivý a relatívne lacný zdroj energie. Zn-C článok je vyrobený v mnohých veľkostiach a množstve dizajnov. Sú známe dve základné konštrukcie, a to cylindrické a ploché. V oboch prípadoch sa používa podobné chemické zloženie. (1) (6)

Konštrukcia cylindrického článku Leclanché a s chloridom zinočnatým sa líšia. V bežne používanom valcovom článku Leclanché môže zinok slúžiť ako kontajner alebo anóda. Uhlíková tyč, ktorá slúži ako kladná elektróda, sa vkladá do cievky. Aby umožnila únik plynov, ale zároveň neumožňovala únik elektrolytu, musí byť dostatočne pórovitá. Obe elektródy poskytujú prostriedky na prenos iónov cez elektrolyt. Na rozdiel od Leclanché cylindrického článku sa článok s chloridom zinočnatým líši v tom, že má zvyčajne uzavierateľné odvodušňovacie tesnenie. Uhlíková tyč, ktorá slúži ako kolektor, je zapečatená voskom na pripojenie vetracích ciest. Toto chráni článok proti vysušaniu a obmedzuje vstup kyslíka počas skladovania. Vo všeobecnosti pripomína táto montáž staršie cylindrické batérie. (1)

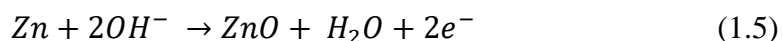
Pri konštrukcii plochého článku je funkcia kolektoru rovnaká ako funkcia, ktorú vykonáva uhlíková tyč vo valcovom type článku. Neexistuje žiadna expanzná komora ani uhlíková tyč ako vo valcovom článku. Použitie vodivého polyizobutylénového filmu laminovaného na zinok namiesto vodivého náteru a lepidla, zvyčajne vedie k zvýšenému utesneniu. Avšak film zvyčajne zaberá viac objemu ako náter a lepidlo. (1)

1.3.2 Alkalický článok MnO_2

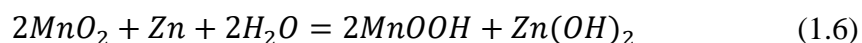
Od svojho zavedenia sa na začiatku šesťdesiatych rokov stal dominantným systémom článkov na trhu prenosných batérií. Je to spôsobené výhodami, ktorými tento článok disponuje, oproti svojim bývalým súperom (Leclanché alebo Zn-C). Tieto články prechádzali neustálym vývojom, ku ktorým môžeme priradiť napríklad zväčšenie vnútorného objemu pre aktívny materiál a tým navýšenie kapacity článku. Možno najvýznamnejšou zmenou, ktorá bola zaznamenaná, je zníženie množstva ortuti v anóde a vývoj článkov bez pridanej ortuti. Tento trend, ktorý bol podporený výrazným zlepšením spoľahlivosti vyplývajúcich zo znížených hladín nečistôt, mal pozitívny dopad hlavne na životné prostredie. Tieto druhy vývoja umožnili alkalickému článku získať 60 % nárast produkcie od jej zavedenia, aby držal krok s potrebami spotrebiteľa. (1)

Jedná sa o variantu suchého článku, v ktorom sa nachádza koncentrovaný roztok KOH alebo NaOH (zvyčajne KOH v rozmedzí 35 - 52 %, čo prináša väčšiu vodivosť a zníženie rýchlosti splyňovania vodíka) zahustený niektorým z derivátov celulózy. Uhlíkový zberač katódového prúdu je tvorený napr. oceľovou tyčinkou alebo mosadznou trubičkou. Oxid manganičitý MnO_2 je katódou obsahujúcou práškový grafit a práškový zinok vo forme gélu tvorí anódu. Práškový zinok pre anódu sa používa z dôvodu poskytnutia veľkej plochy povrchu pre vysokú rýchlosť (t.j. na zníženie prúdovej hustoty) a na rovnomernejšie rozdelenie tuhej a kvapalnej fázy. (1) (6)

Základná reakcia prebiehajúca na anóde je (1.5). (1)



Reakcia na katóde sa zhoduje s prechádzajúcim článkom na bázi Zn-C s tým, že trojmocný mangán ďalej redukuje za vzniku MnO . Celková reakcia článku (jeden elektrón na mol MnO_2) je (1.6). (1) (6)



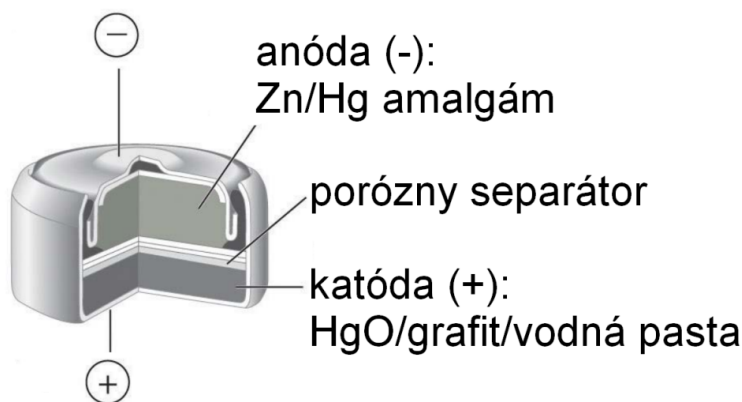
Alkalické články sa vyrábajú vo valcovom (zobrazené na Obr. 5) a gombíkovom prevedení. Sú síce drahšie než uhlíkové, ale najpoužívanejšie hlavne pre energeticky náročné prístroje. (6)



Obr. 5 – Zloženie valcovitého alkalického článku s MnO_2 (6)

1.3.3 Článok na báze Hg-Zn

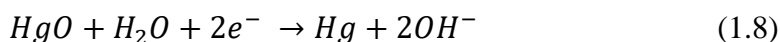
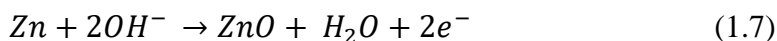
V súčasnej dobe sa ortuťové články vyrábajú hlavne v gombíkovom prevedení (Obr. 6) a používajú sa pre napájanie malých elektronických spotrebičov ako sú naslúchatká, kalkulačky, hodinky a pod. (6)



Obr. 6 – Základná schéma článku Hg-Zn (6)

Samotný článok je uložený v nosnej konštrukcii, ktorá pozostáva z misky a z viečka. Aby boli tieto časti dostatočne zaizolované a utesnené, sú oddelené vrstvou polyamidu alebo iného plastu. Obe časti konštrukcie slúžia zároveň ako zberače prúdu a sú zhotovené z ocele odolnej proti korózii. Nádoba je plátovaná niklovou vrstvou a viečko je potiahnuté medenou vrstvou. Anóda je vyrobená z amalgamovaného zinku a spolu s katódou majú tvar tabletky. Elektrolytom je hydroxid draselný KOH zahustený vhodným derivátom celulózy, v ktorom môže byť prímes ZnO . Katódu tvorí zmes pozostávajúca z viac než 90 % HgO a necelých 10 % koloidného grafitu. Separátorom, ktorý je napustený elektrolytom, býva zvyčajne porézny plast, porézna celulóza, celofán a pod. (6)

Na článku prebiehajú postupne jednotlivé reakcie, oxidácia zinku na anóde (1.7), redukcia ortuti na katóde (1.8) a nakoniec súhrnná rovnica zapísaná v tvare (1.9). (6)



Počiatkové napätie ortuťového článku po jeho zhotovení je 1,4 V, prevádzkové napätie je 1,2 V a až na konci vybíjania prudko klesá. Minimálne prípustné napätie je 0,9 V a v tomto prípade je nutné článok považovať za vybitý. Pri odberu nadmerných prúdov vzniká v článku nerovnovážny stav, ktorý sa vyznačuje nadbytkom iónov zinku. Hustota energie býva pomerne vysoká až 115 Wh/kg, ortuťové články zle znášajú teploty nad 50 °C a majú nepriaznivé ekologické pôsobenie (ortuť je veľmi toxická). (6)

1.4 Sekundárne články

1.4.1 Všeobecne

Prvý akumulátor, ktorý navrhol v roku 1859 francúzsky chemik Planté, bol s olovenými elektródami. Tento typ akumulátoru sa po následnom vývoji a zlepšovaní začal využívať od roku 1868. V roku 1899 vyvinul Junger akumulátor na báze niklovej a kadmiovej elektródy, ktorý je dnes známy pod označením NiCd. Edison po dvoch rokoch prišiel s patentom na akumulátor s niklovou a železnou elektródou, tzv. NiFe akumulátor. Tento typ elektrochemických článkov akumuluje elektrickú energiu takým spôsobom, že je potrebné ich v prvom rade nabiť. (8)

Sekundárne články, tzv. akumulátory, sú charakteristické nabíjacím a vybíjacím cyklom, ktorý sa môže mnohokrát opakovať. Pri nabíjaní je dodávaná elektrická energia, ktorá sa mení na energiu chemickú, v dôsledku prebiehajúcich reakcií medzi elektrolytom a elektródami. Pri vybíjaní sa chemická energia mení opäť na elektrickú, ktorá napája spotrebič. Životnosť väčšiny chemických akumulátorov je okolo 1000 nabíjajúcich cyklov (približne 3 roky), avšak existujú aj akumulátory so životnosťou okolo 6 rokov (Pb a NiCd). Počas životnosti klesá postupne kapacita akumulátora, kvôli chemickej korózii elektród, zhoršujú sa izolačné vlastnosti separátorov a dostávajú sa nevratné zmeny elektrolytu. Pri dosiahnutí kapacity menej ako 70 % nominálnej kapacity, začíname považovať akumulátor na konci jeho životnosti. Ďalšími faktormi, ktoré výrazne znižujú životnosť akumulátora je jeho používanie pri vysokej teplote (35 °C a viac), časté prebíjanie alebo prídlhé ponechanie vo vybitom stave. Použitie akumulátorov je veľmi obsiahle, využitie sa našlo od automobilov cez elektrické vozíky až po svietidlá, hračky alebo mobilné telefóny. Olovený akumulátor je súčasťou každého automobilu ako zdroj pre štartér. Akumulátory ako pohon slúžia napríklad v ponorkách a pre ďalšie dopravné prostriedky sa uskutočňuje neustály vývoj. Veľmi dôležité je aj využitie v spotrebnej elektronike, ako napríklad notebooky alebo mobilné telefóny. (8)

1.4.2 Olovený akumulátor

Najpoužívanejším a zároveň najstarším typom akumulátora, ktorý je na trhu už viac ako 100 rokov, je olovená batéria. Jeho výroba a používanie naďalej rastie, kvôli novým aplikáciám pre batériový svet. Táto batéria je takmer vždy najlacnejšou akumulátorovou batériou pre akúkoľvek aplikáciu, zatiaľ čo stále poskytuje dobrý výkon a vlastnosti. Stav akumulátora sa zisťuje meraním svorkového napätia pri zaťažení alebo hustote elektrolytu. Olovený akumulátor sa musí udržiavať v nabitom stave, je náročný na údržbu a pri nízkych teplotách môže jeho kapacita klesnúť až na štvrtinu. Niektoré nové modely sú určené pre moderné elektrické vozidlá, skladovanie energie a elektronické aplikácie. Práve modifikované olovené akumulátory sa skúmajú pre elektrické a hybridné pohony. Kovové batérie s tenkou vrstvou olova sa v posledných rokoch stali komerčne dostupnými pre spotrebiteľské a elektronické aplikácie. Olovené akumulátory sa vyrábajú v rôznych veľkostiach a prevedeniach, ktoré sa pohybujú od menej než 1 Ah do viac ako 10 000 Ah. (1)

V minulosti sa vyvinuli 2 hlavné technologické postupy výroby tohto akumulátora:

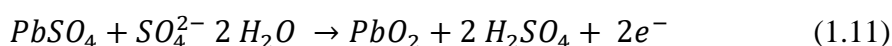
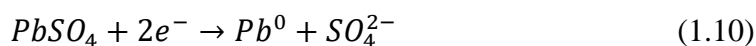
1. Nanášanie pasty na bázu oxidu olovnatého na liatych alebo rozťahnutých mriežkach, pri ktorej aktívny materiál vyvinul štrukturálnu pevnosť a retenčné vlastnosti procesom cez mriežku a aktívnu hmotu. Tento spôsob sa vo všeobecnosti označuje ako plochý dizajn.

2. Konštrukcia rúrkovej elektródy, v ktorej je sústredený vodivý drôt obklopený aktívnym materiálom. Celá zostava je obalená v poréznej izolovanej trubici, ktorá môže byť buď štvorcová, okrúhla alebo oválna.

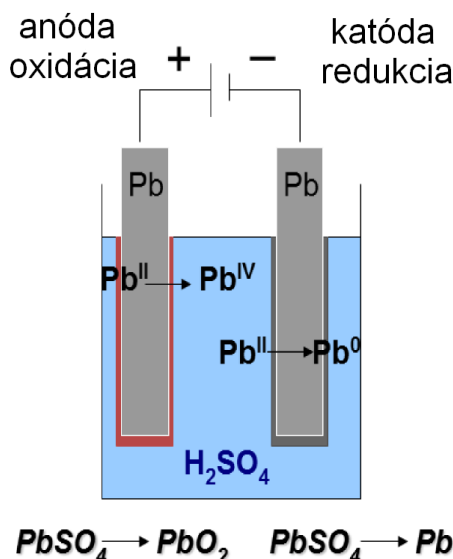
Hlavné súčasné využívanie akumulátorov je v aplikáciách na štartovanie vozidiel (SLI). Väčšina používa 12 V batériu s kapacitou od 40 Ah do 60 Ah. Táto batéria, s hmotnosťou približne 14,5 kg, je schopná pokryť vysoké prúdové odbery pri danej kapacite, potrebné na spustenie automobilového motora. Akumulátory predstavujú najdôležitejšie použitie olova vo svete. Hoci jednotky SLI predstavujú v súčasnosti viac ako 70 % peňažnej hodnoty celkového trhu s olovenými batériami, toto percento klesá, keďže ostatné aplikácie pre akumulátory pokračujú v raste. Dôležitým aspektom olova je, že predstavuje obnoviteľný zdroj. Na jeho recykláciu sa spotrebuje menej energie než na výrobu kovov používaných v iných batériových systémoch (nikel, železo, zinok, striebro...). (1)

Olovnatá batéria používa oxid olovičitý olova ako aktívny materiál pozitívnej elektródy a kovové olovo v poréznej štruktúre s vysokou povrchovou plochou ako negatívny aktívny materiál. Pozitívny aktívny materiál, ktorý je vytvorený elektrochemicky z vytvrdenej dosky, je hlavným faktorom ovplyvňujúci výkon a životnosť olovej batérie. Vo všeobecnosti negatívna elektróda alebo olovená elektróda ovplyvňujú výkon za studena (napr. štartovanie motora). Ako elektrolyt sa používa kyselina sírová, ktorá je pri nabitom akumulátore asi 37 %, čo zodpovedá hustote 1,28 g/cm³. (1) (9)

Pri nabíjaní akumulátora (Obr. 7) sa na katóde redukuje síran olovnatý na olovo (1.10) a na anóde sa oxiduje síran olovnatý na oxid olovičitý (1.11). (1)

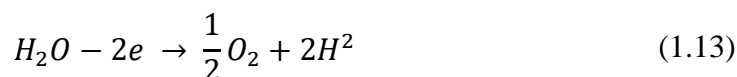


Nabíjanie



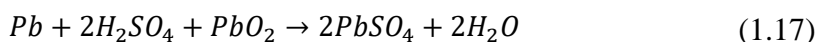
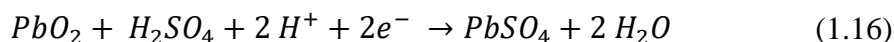
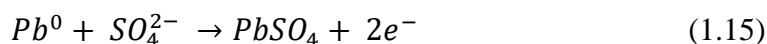
Obr. 7 – Schéma olovnatého akumulátora – nabíjanie (9)

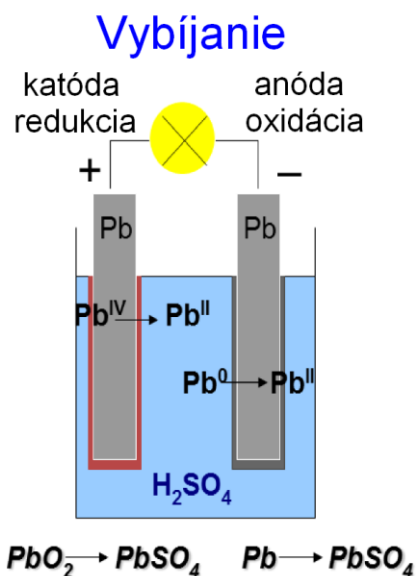
Keď sa článok blíži k úplnému nabitíu a väčšina $PbSO_4$ sa konvertuje na Pb alebo PbO_2 , napätie nabitého článku sa stane vyšším ako je plynové napätie (okolo 2,39 V na článok), začnú sa reakcie prebíjania, čo vedie k výrobe vodíka + kyslíka (splynovanie) a výslednej strate vody. Tieto procesy sú popísané ako reakcia na anóde (1.12), reakcia na katóde (1.13) a celková reakcia je (1.14). (1)



Pri vybíjaní (Obr. 8) sa hustota roztoku kyseliny sírovej znižuje a pri poklese pod $1,15 \text{ g/cm}^3$ je potreba akumulátor znovu nabiť. Článok môžeme opakovane nabíjať a znovu používať ako zdroj jednosmerného prúdu. Jeden olovený článok poskytuje napätie 2 V a pri použití v automobiloch sa spojením šiestich článkov do série dosahuje napätia 12 V. (9)

Pri vybíjaní akumulátora dochádza na anóde k oxidácii olova na síran olovnatý (1.15), na katóde k redukcii oxidu olovičitého tiež na síran olovnatý (1.16) a celková reakcia je (1.17). (9)



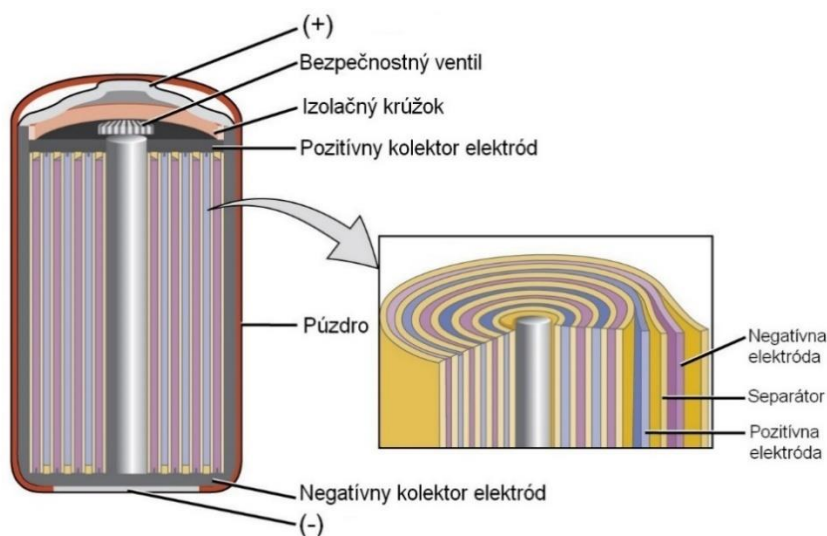


Obr. 8 – Schéma olovnatého akumulátora - vybíjanie (9)

1.4.3 Ni-Cd akumulátor

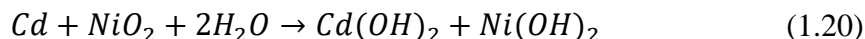
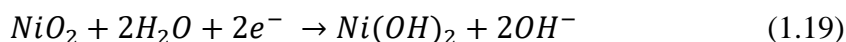
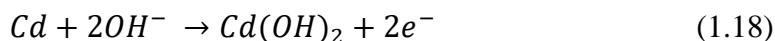
Nikel-kadmiové batérie sa vyrábajú od začiatku 20. storočia, kedy sa začali používať rovnako ako olovené a Ni-Fe akumulátory, hlavne v železničnej doprave. Medzi ich hlavné prednosti patrí dlhá skladovateľnosť a životnosť, možnosť prebíjania, rýchleho nabíjania a vybíjania, schopnosť pracovať na nízkych teplotách a skoro konštantné vybíjacie napätie. Na druhej strane kadmium patrí medzi toxické kovy, jeho cena je pomerne vysoká a nevýhodou je aj pamäťový efekt a samovybíjanie. (10)

Nikel-kadmiový akumulátor, ktorého rez je zobrazený na Obr. 9, má alkalický elektrolyt tvorený vodným roztokom hydroxidu draselného ($KOH + H_2O$). V nabitom stave je kladná elektróda tvorená oxidhydroxidom niklu $NiOOH$ a záporná elektróda kadmium. Pri vybití sa kladná elektróda premení na hydroxid nikelnatý $Ni(OH)_2$ a záporná elektróda sa premení na hydroxid kademnatý $Cd(OH)_2$. Elektrolyt sa nepodieľa na reakciách a tak je jeho hustota trvalo 1,18 kg/l. (11)



Obr. 9 – Rez Ni-Cd akumulátorom (12)

Na Ni-Cd článku prebieha reakcia na anóde (1.18), reakcia na katóde (1.19) a celková reakcia je (1.20). (1)



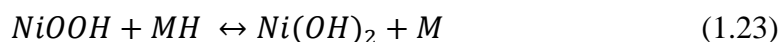
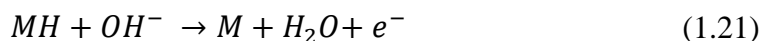
Na katóde je prijímaný kyslík, ktorý sa vytvára pri prebýjaní na anóde. Týmto spôsobom sa vytvorí vnútorný kyslíkový obeh, ktorý umožňuje plynutesnú konštrukciu článku. Tieto plynutesné články majú rovnaké rozmery ako primárne články a môže ich nahradzovať. Článok je vybavený bezpečnostným ventilom, aby pri nesprávnom zapojení nedošlo k jeho prasknutiu. Nikel-kadmiový článok zaberá pri menšom napätí, ale pri rovnakej kapacite väčší priestor ako olovený akumulátor. (11) (12)

Články sa využívajú v pomocných energetických zdrojoch (ako štartovacie akumulátory), prenosných zariadeniach, satelitoch, elektrických systémoch riadených strel a pod. Napätie naprázdno úplne nabitého článku je približne 1,35 V, za vybitý sa pokladá, ak napätie klesne pod 1,0 – 1,1 V (kapacita poklesne viac než o 50 %). V prípade vybitia sa musí článok opakovane nabiť, aby nedošlo k jeho poškodeniu a práve z tohto dôvodu niektorí výrobcovia zabudovávajú automatickú ochranu proti nadmernému vybitiu. Od roku 2009 schválením novely zákona o odpadoch, začal aj na území Českej republiky platiť zákaz dovozu a obchodovania s batériami, obsahujúcimi viac než 0,002 % kadmia. (10)

1.4.4 Akumulátor na báze Ni-MH

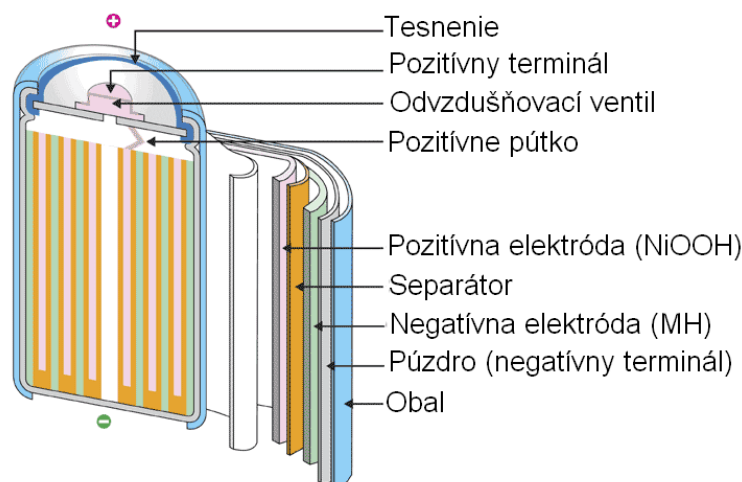
Nikel-metal hydridové akumulátory sú jedny z najčastejšie používaných druhov akumulátorov súčasnosti. Hlavnými dôvodmi rozšírenia tohto akumulátora je jeho veľká kapacita a schopnosť dodávať pomerne veľký prúd spolu s prijateľnou cenou. Zápornú elektródu tvorí špeciálna kovová zliatina, ktorá s vodíkom vytvára zmes hydridov neurčitého zloženia. Túto zliatinu väčšinou tvorí nikel, kobalt, mangán, prípadne hliník a niektoré vzácne kovy. Niektoré z nich sú však veľmi drahé a preto sú v súčasnej dobe obľúbené napríklad zliatiny ZrCrNi, Mg₂Ni, LaNi_{5-x}Sn_x, kde x leží v intervale <0, 1>. Vzhľadom na to, že sa doposiaľ presne nepoznajú príčiny, prečo zliatiny rovnakých kovov v rôznych pomeroch s rôznou ochotou prijímajú atóm vodíka, ich zloženie sa volí na základe experimentálnych výsledkov. Kladná elektróda a elektrolyt sú rovnaké ako pri Ni-Cd akumulátore. (10) (11)

Na Ni-MH akumulátore prebieha reakcia na zápornej elektróde pri vybíjaní (1.21), reakcia kladnej elektródy (1.22) a súhrnná reakcia je (1.23). (10)



Menovité napätie je 1,2 V, napätie naprázdno plno nabitého článku je 1,4 V a napätie vybitého článku je 1,0 V. Nevýhodou tohto akumulátora je dosť veľká úroveň samovybíjania (15 - 30 % za mesiac pri izbovej teplote), ale pri nižších teplotách

sa samovybíjanie podstatne znižuje. Tento typ článkov využívajú výrobcovia na dodávku akumulátorov, ktoré sú už nabité a nazývajú ich „ready to use“ (pripravené k použitiu). Zloženie akumulátora je znázornené na Obr. 10 a chemická reakcia na elektróde je podobná chemickej reakcii niklovo-kadmiovej bunky (NiCd), pričom obidva používajú hydroxid nikelnatý (NiOOH). NiMH akumulátor môže mať dvojnásobnú až trojnásobnú kapacitu ekvivalentného NiCd a jeho energetickú hustotu ako lithium-iontová batéria. V porovnaní s podobným Ni-Cd akumulátorom (Tab. 1) má približne dvojnásobnú kapacitu. Zatiaľ čo NiMh batérie oproti NiCd pravdepodobne netrpia pamäťovým efektom, NiMH niekedy náhle poskytujú oveľa menšiu kapacitu na každý cyklus. Tento problém sa dá jednoducho vyriešiť pomocou príslušnej nabíjačky, ktorá má nastavenie „Obnoviť“ (batériu úplne vybijie a potom ju úplne nabije). Životnosť cyklu NiMH je ohrozená prebíjaním a aj v tomto prípade je riešenie v nabíjačke. Odporúča sa použiť inteligentná nabíjačka, ktorá zastaví nabíjanie, keď je batéria dostatočne nabitá. (1) (13)



Obr. 10 – Zloženie Ni-MH akumulátora (13)

Tab. 1 – Rozdiely medzi NiMh a NiCd (14)

Typ akumulátoru	NiMH	NiCd
Špecifická energia	60 – 120 Wh/kg	40 – 60 Wh/kg
Hustota energie	140 – 300 Wh/L	50 – 150 Wh/L
Kapacita (veľkosť AA)	1200 -2900 mAh	600 – 1000 mAh
Kapacita (veľkosť D)	2200 – 12000 mAh	1800 – 5000 mAh
Účinnosť (nab/vyb)	66 – 92 %	70 – 90 %
Samovybíjanie	15 – 30 %/mesiac	10 %/mesiac
Počet cyklov	≅ 2000 cyklov	≅ 2000 cyklov
Nom. napätie článku	1,2 V	1,2 V

2 LÍTIOVÉ ČLÁNKY

2.1 História lítiových batérií

Už od roku 1912 začal experimentovať s lítiovými batériami americký chemik Gilbert Newton Lewis. Prvé lítiové nenabíjateľné články boli komerčne dostupné až v roku 1970. V osemdesiatych rokoch nasledoval vývoj nabíjateľných článkov, bol však neúspešný, pretože články boli nebezpečné a mohli ľahko explodovať. Obrat vo vývoji nastal až keď bolo chemicky veľmi nestabilné kovové lítium nahradené oxidom lítia a kobaltu (LiCoO_2). Prvé akumulátory Li-ion predávala firma Sony až od roku 1991. (15)

Úspech lítium-jódovej batérie poukázal na potenciál lítia a týmto spôsobom otvoril cestu pre vývoj série nových batérií, ktoré dokážu uspokojiť požiadavky rôznych rozmanitých aplikácií. Značný impulz k vývoju lítiovej batérie bol vyvolaný vojenskými požiadavkami na zdroje energie charakterizované vysokou energiou a obzvlášť vysokým výkonom. Špeciálne typy lítiových batérií boli vyvinuté s použitím neobvyklých katódových materiálov (rozpustné a kvapalné činidlá). Ďalšou kľúčovou hnacou silou pri vývoji lítiových batérií v 70. rokoch minulého storočia bola difúzia spotrebnej elektroniky, ktorá priniesla na trh rad populárnych zariadení, ako sú elektronické hodinky, hračky, fotoaparáty a pod. Tieto zariadenia vyžadujú batérie, ktoré umožňujú dobrú prevádzku s malým objemom a hmotnosťou. Táto potreba bola uspokojená komercializáciou lítiovej batérie pomocou oxidu manganičitého, vyrobeného v prevedení mince, ktorý dobre zapadá do tela článku. (1)

Všetky batérie vyrobené v počiatočnom štádiu technológie lítiových batérií boli primárneho typu. Úspech týchto batérií podnietil záujem o prechod na sekundárne nabíjateľné systémy. Teoreticky sa na strane anód nevyskytli žiadne zjavné problémy, aj keď to nebola úplná pravda, a pozornosť bola zameraná spočiatku na katódu s cieľom identifikovať materiály, ktoré by mohli mať dlhú cyklovateľnosť. Prelom bol dosiahnutý v roku 1978 vývojom takzvaného „vlozenia“ alebo „interkalačnej“ elektródy. Sú zvyčajne založené na zlúčeninách, ktoré môžu reverzibilne prijímať a uvoľňovať lítne ióny vo svojej štruktúre. Niektoré prevádzkové poruchy, vrátane požiarnych incidentov, viedli k rýchlemu záveru, že existujú určité problémy, ktoré sú spojené aj s anódou. Lítiový kov ľahko reaguje s elektrolytom, vzhľadom na svoju veľmi vysokú reaktivitu, vytváraním pasívnej vrstvy na svojom povrchu. Vrstva, zvyčajne nazývaná rozhranie pevného elektrolytu, je pre ióny lítia priepustná a tým sa umožní prebiehajúci proces vybíjania. Ďalším závažným problémom je možný rast, tzv. dendritov, ktoré môžu prerásť až cez separátor a spôsobiť skrat. (1)

Cesta batérií je stále dlhá, pretože je potrebné prekonávať mnoho problémov pred dosiahnutím životaschopného stavu produktu. Môžeme konštatovať, že história lítiovej batérie je v súčasnosti konfrontovaná s druhým novým vekom. Prvý spôsobil revolúciu v spotrebiteľskom elektronickom trhu a očakáva sa, že nový uprednostní obnovu energie a automobilový priemysel. Lítiové batérie budú zohrávať opäť kľúčovú úlohu pri zlepšovaní našej spoločnosti a stavu našej planéty. (1)

2.2 Lítium ako chemický prvok

Lítium, ako chemický prvok Li, bolo objavené v roku 1817 švédskym chemikom Johannom Arfvedsonom v aluminosilikátových horninách petalitu. Čoskoro na to bolo lítium dokázané aj v spodumene a lepidolite. Podobnosť lítia s ďalšími už objavenými alkalickými kovmi spozoroval už Johann Arfvedon. Lítium dostalo názov z gréckeho lithos – kameň. Červené sfarbenie plameňa lítia pozoroval prvýkrát Leopold Gmelin v roku 1818. Čisté lítium bolo prvýkrát pripravené Robertom Wilhelmom Bunsenom a Michaelom Matthiessenom v roku 1855 elektrolýzou roztaveného chloridu lítneho. Lítium je veľmi ľahký a mäkký kov, ktorý sa dá krájať nožom. Vedie dobre elektrický prúd a teplo, má najmenšiu hustotu zo všetkých pevných prvkov, je ľahší než voda a petrolej a pláva na nich. V porovnaní s ostatnými kovmi má lítium pomerne nízke teploty tavenia a varu a podobá sa svojimi vlastnosťami kovom alkalických zemín. Rýchlo reaguje s kyslíkom aj vodou, v prírode sa s ním možno stretnúť len vo forme zlúčením a za vyššej teploty sa zlučuje priamo s dusíkom na nitrid litný. Zo skupiny alkalických kovov je lítium najmenej reaktívny, avšak ako jediný alkalický kov sa zlučuje za vyššej teploty priamo s uhlíkom na karbid a kremíkom na silicid. V zemskej kôre je lítium obsiahnuté v množstve 20 – 60 mg/kg, morská voda vykazuje priemerný obsah lítia 0,18 mg Li/l. Najväčšie zásoby lítia (podľa The United States Geological Survey) má Bolívia, Chile, Čína a USA. Pri jeho výrobe sa vychádza z rudy spodumenu, ktorá sa zahreje na 1100° C, aby došlo k zmene modifikácie, ktorá má menšiu hustotu. Premýva sa kyselinou sírovou pri 250° C a z výluhu sa získava síran litný, ktorý reaguje s uhličitanom sodným a kyselinou chlorovodíkovou za vzniku nerozpustného uhličitanu litného a rozpustného chloridu litného. Uhličitan litný sa kompletne prevedie na chlorid. Kovové lítium sa môže priemyslovo najľahšie pripraviť elektrolýzou roztaveného chloridu litného, pretože čistý chlorid je najlepšie získateľný a má relatívne nízku teplotu tavenia. K príprave lítia je možné použiť aj ľahšie tavitelnú zmes chloridu litného a chloridu draselného. V súčasnej dobe sa vyrobí okolo 10 ton lítia ročne. (16)

Lítium ako prvok má oproti iným chemickým prvkom niekoľko zásadných výhod (1):

- má najnižší potenciál redukcie akýchkoľvek prvkov, čo umožňuje batériám na báze Li dosiahnuť čo najvyšší mobilný potenciál,
- je tretím najľahším prvkom,
- má jeden z najmenších iónových polomerov ľubovoľného nabitého iónu.

Zásadné výhody, ktoré ponúka lítium, umožňujú, že Li-ion batérie majú vysokú gravimetrickú a objemovú kapacitu a hustotu výkonu. (1) (17)

2.3 Primárne lítiové články

2.3.1 Články s rozpustnou a pevnou katódou

V súčasnosti sú dva typy lítiových batérií s rozpustnou katódou. Jeden používa SO₂ ako aktívnu katódu rozpustenú v organickom elektrolytnom rozpúšťadle, druhý typ

používa anorganické rozpúšťadlo, ako sú oxychloridy SOCl_2 a SO_2Cl_2 , ktoré slúžia ako aktívna katóda a aj rozpúšťadlo elektrolytu. Tieto materiály tvoria pasivačnú vrstvu alebo ochranný film reakčných produktov na povrchu lítia, ktorý inhibuje ďalšiu reakciu. Napriek tomu, že aktívny katódový materiál je v kontakte s lítiovou anódou, samovoľné vybíjanie je inhibované ochrannou fóliou, ktorá pracuje pri veľmi nízkych rýchlostiach. Skladovateľnosť týchto batérií je vynikajúca, majú vysokú špecifickú energiu a s vhodným dizajnom, ako je napríklad použitie elektród s vysokou povrchovou plochou, sú schopné dodávať vysokú špecifickú energiu s vysokým špecifickým výkonom. Batéria s lítium a oxidom siričitým **Li/SO₂** je najpokrokovejšia z týchto lítiových článkov. Zvyčajne sa vyrábajú vo valcových konfiguráciách s kapacitou do približne 35 Ah. Sú známe svojím vysokým špecifickým výkonom (najvyšší z lítiových batérií), vysokou hustotou energie a dobrými vlastnosťami pri nízkych teplotách. Použitie je v armáde, špeciálnom priemysle, vo vesmírnych a komerčných aplikáciách, kde sú tieto výkonnostné charakteristiky podobné. (1)

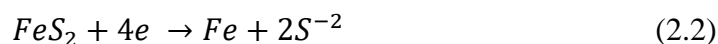
Batéria typu lítium a tionylochlorid **Li/SOCl₂** má jednu z najvyšších špecifických energií všetkých praktických batériových systémov. Pri miernych výbojoch má článok vyššie pracovné napätie a okolo 25 % výhodu v prevádzke. Články sa vyrábajú v mnohých veľkostiach a prevedeniach od malých tlačidiel a valcových článkov s kapacitou pod 1 Ah až po veľké prizmatické články s kapacitou až 10 000 Ah. Články s nízkou rýchlosťou sa úspešne používajú v mnohých aplikáciách, najmä ako zálohovanie pamäte na mnoho rokov, články s vysokou rýchlosťou sa používajú v špeciálnych aplikáciách. Lítium-sulfurylochloridová batéria **Li/SO₂Cl₂** má potenciálne výhody vďaka vyššiemu napätiu (3,9 V pri otvorenom obvode) a výslednej vyššej špecifickej energii. Aby sa dosiahla plná schopnosť tohto elektrochemického systému, boli skúmané vhodné kompozície katódových elektród a návrhy buniek. Ako prostriedok na zlepšenie výkonu sa používajú halogénové prísady do Li/ SO_2Cl_2 článkov aj do niektorých článkov Li/SOCl₂. (1)

Ďalším typom lítiových primárnych článkov sú batérie s pevnou katódou. Všeobecne sa využívajú v aplikáciách s nízkym až stredným odtokom a vyrábajú sa hlavne v malých plochých alebo valcovitých rozmeroch (rozsah od 30 mAh do 5 Ah v závislosti od konkrétneho elektrochemického systému). V porovnaní s lítiovými batériami s rozpustnou katódou majú výhodu, že nie sú stlačené, a preto nevyžadujú hermetické tesnenie. Mechanicky zvlnené tesnenie s polymérnym tesnením je pre väčšinu aplikácií uspokojivé. Napriek tomu, že boli vyvinuté a dokonca vyrobené rôzne lítiové batérie s pevnou katódou, nedávny trend smeruje k zníženiu výroby rôznych chemických látok. Materiál **Li/MnO₂** bol jeden z prvých, ktorý sa komerčne začal používať a je stále najobľúbenejším systémom. Je pomerne lacný a má vynikajúcu skladovateľnosť. Vyrába sa v mincovom a valcovom prevedení. Ďalšou batériou je **Li/Cu₄(PO₄)₂**, ktorá bola navrhnutá pre vysoké teploty a špeciálne aplikácie. Má vysokú špecifickú energiu a dlhú trvanlivosť v nepriaznivých podmienkach, ale v súčasnosti sa nevyrába. Ďalšími batériami s pevnou katódou sú napríklad **Li/Ag₂CrO₄**, **Li/V₂O₅**, **Li/CuO** a pod. (1)

2.3.2 Články na báze Li/FeS₂

Sulfid železa v monosulfidových a disulfidových formách bol určený na používanie v lítiových batériách s pevnou katódou. Len disulfidová batéria bola komercializovaná z dôvodu jej výhodnosti vďaka vyššiemu obsahu síry a vyššiemu napätiu. Batérie tohto typu majú menovité napätie 1,5 V a môžu sa používať ako náhrada za vodné batérie s podobným napätím. Boli vyrobené ako náhrada za batérie z oxidu zinočnatého/ oxidu strieborného. Mali vyššiu impedanciu a mierne nižšiu výkonovú schopnosť, nižšie náklady a lepši výkon. V súčasnosti sa vyrábajú vo valcovej konfigurácii. (1)

Batéria Li/FeS₂ používa lítium pre anódu, disulfid železnatý pre katódu a zmes organických rozpúšťadiel a jodid lítny ako elektrolyt. Reakcie, ktoré prebiehajú na článku sú reakcia na anóde (2.1), reakcia na katóde (2.2) a súhrnná reakcia je (2.3). (1)



Články sa môžu vyrábať v rôznych prevedeniach, vrátane tlačidla a oboch druhov valcovitých článkov, s cievkou a špirálovou elektródou. Konštrukcia cievky je najvhodnejšia pre aplikácie na odvod svetla. Batérie majú zvyčajne niekoľko bezpečnostných zariadení zabudovaných do ich konštrukcie, aby poskytli ochranu pred nepríjemnými faktormi, ako je skrat, nabíjanie, nútené vybitie a prehriatie. Bezpečnostný odvzdušňovací ventil je určený na uvoľnenie nadmerného vnútorného tlaku, aby sa zabránilo násilnému prasknutiu, ak sa batéria zahrieva alebo elektricky zneužíva. (1)

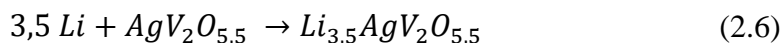
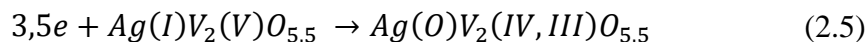
Napätie nevybitého článku je približne 1,8 V a napätie pri zaťažení klesá v priebehu milisekúnd. Batérie sú vhodné na použitie v širokom teplotnom rozsahu, všeobecne od 40 °C až do 60 °C. Životnosť sa zlepšuje pri zvýšených teplotách oproti izbovej. V niektorých aplikáciách môžu existovať ďalšie obmedzenia maximálnej teploty vybíjania, kvôli obmedzeniu prúdu, ktoré sú súčasťou konštrukcie batérií alebo batériových zariadení. Naopak životnosť zariadenia sa znižuje, pretože teplota vybíjania sa zníži pri izbovej teplote. Uskladnenie pri vysokej teplote znižuje životnosť článku, rovnako ako u iných systémov. Avšak vzhľadom na veľmi nízku úroveň nečistôt v použitých materiáloch a vysokú mieru účinnosti tesnenia vyžadovanú v lítiových batériách, je servisná údržba článku po skladovaní pri vysokých teplotách dobrá. (1)

2.3.3 Systém Li/oxid vanadičitanu strieborného (Li/SVO)

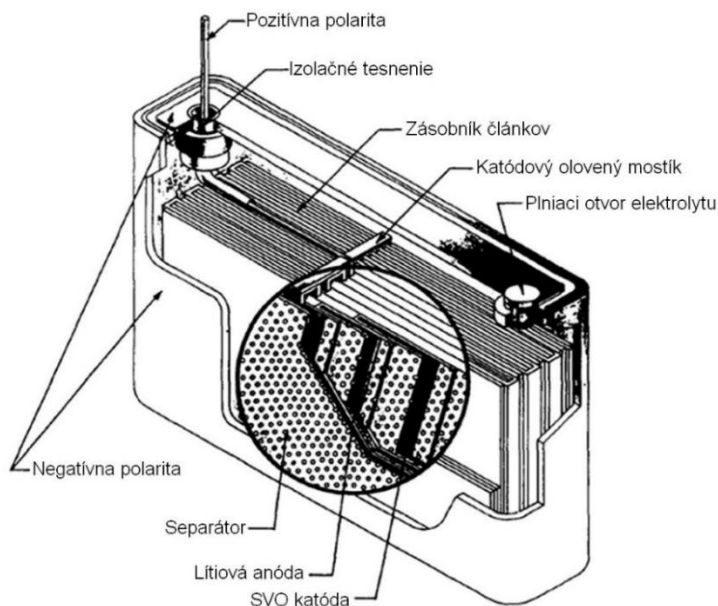
Systém Li/SVO bol vyvinutý na použitie v biomedicínskych aplikáciách, ako sú srdcové defibrilátory, neurostimulátory a zariadenia na dodávanie liekov. Elektrická redukcia SVO je komplexný proces a vyskytuje sa v niekoľkých krokoch od 3,2 V do 2,0 V. Tento systém je schopný vysokého výkonu, vysokej hustoty energie a vysokej špecifickej energie, ako sa vyžaduje pri srdcových defibrilátoroch. Praktické články sú schopné vyrobiť pulzy ako to vyžadujú srdcové defibrilátory. SVO sa vyrába tepelnou reakciou AgNO₃ a V₂O₅. Tento materiál patrí do triedy vanádiových bronzov, má polovodičové vlastnosti a je chemicky a elektrochemicky redukovaný vo

viacstupňovom procese. (1)

Nasledujúce reakcie (2.4), (2.5), (2.6) boli navrhnuté na zobrazenie stechiometrie. Reakcia (2.4) prebieha na anóde, reakcia (2.5) prebieha na katóde a (2.6) vyjadruje celkovú reakciu. (1)



Systém pozostáva z lítiovej anódy, tekutého organického elektrolytu, katódy zloženej z vodivých prísad, spojiva, strieborného vanádium oxidu a vanádium oxid bronzu vytvorený tepelným rozkladom oxidu vanadičného a dusičnanu strieborného. Vysokokvalitné batérie pre implantovateľné srdcové defibrilátory založené na tejto chémii sa vyvíjajú od roku 1984. Prvou batériou defibrilátoru Li/SVO bol model 8512 s teoretickou kapacitou 5,5 Ah a rozmermi 52 mm x 33 mm x 13,5 mm. Neskôr bol predstavený model 8615, ktorý mal teoretickú kapacitu 3 Ah. Zistilo sa, že samovybíjanie buniek je menej ako 2 % ročne. Okrem toho chémia oxidu strieborného vanádu poskytuje vybíjajúcu krivku, ktorej napätie sa znižuje s hĺbkou vybíjania. Táto funkcia sa môže používať ako indikátor stavu nabitia. Články boli podrobené významnému testovaniu na životné prostredie a bolo zistené, že majú vlastnosti vhodné pre implantovateľné aplikácie. (18)



Obr. 11 – Schéma Li/SVO článku (18)

Typická konštrukcia prizmatického implantovateľného Li/SVO článku určeného pre použitie v srdcovom defibrilátore, kde je potrebná vysoká schopnosť napájania, je znázornená na Obr. 11. Tesnenie typu sklo-kov využívalo sklo TA-23 a molybdénový čap. Aj keď je toto tesnenie vnútorne odolné voči korózii v lítiových primárnych článkoch, na spodok tesnenia sa pridá elastomerný materiál a izolačný uzáver, aby poskytl dodatočnú mechanickú bariéru. Anóda je konštruovaná z dvoch vrstiev lítiovej

fólie a tepelne uzavretá v mikroporéznom polypropylénovom separátore. Katóda pozostáva zo SVO s pridaným uhlíkom, grafitom a PTFE spojivom. Typické zloženie je 94 % SVO, 1 % uhlíka, 2 % grafitu a 3 % PTFE. (1)

2.4 Sekundárne lítiové články

2.4.1 Všeobecná charakteristika

Nabíjateľné lítiové batérie pracujúce pri izbovej teplote ponúkajú niekoľko výhod (vrátane) (1):

- vyššia hustota energie (až 150 Wh/kg, 400Wh/l) a špecifická energia,
- vyššie napätie článku (až do približne 4 V na článok),
- dobrá udržateľnosť náboja a nízka samovybíjavnosť,
- dlhšia skladovateľnosť (5 až 10 rokov).

Na druhej strane majú lítiové dobíjateľné batérie, pracujúce pri izbovej teplote, aj niekoľko nevýhod (1):

- nízka životnosť cyklu s kovovými lítiovými systémami,
- relatívne nízka hodnota vysokého výkonu (v porovnaní s konvenčnými dobíjateľnými batériami),
- relatívne nízka hodnota výkonu pri nízkych teplotách (v porovnaní s konvenčnými dobíjateľnými batériami),
- úbytok kapacity (s niektorými systémami),
- možné bezpečnostné problémy s kovovými lítiovými systémami (spôsobuje to trojnásobný až päťnásobný nadbytok lítia, ktorý je potrebný pre tieto typy článkov, aby sa dosiahla primeraná životnosť cyklu).

Tieto výhody a nevýhody dobíjateľných lítiových batérií, pracujúcich pri teplote okolia, nemusia vždy charakterizovať všetky typy, pretože rôzne charakteristiky závisia na rôznych typoch dobíjateľných lítiových systémoch. Nedávno sa práve lítium-iónový článok, ktorý má bezpečnostnú výhodu oproti iným lítiovým sekundárnym článkom (neobsahuje lítium v kovovej forme), začal predávať ako zdroj energie pre spotrebnú elektroniku, ako sú mobilné telefóny, videokamery atď. Táto technológia sa stala dominantnou na trhu. (1)

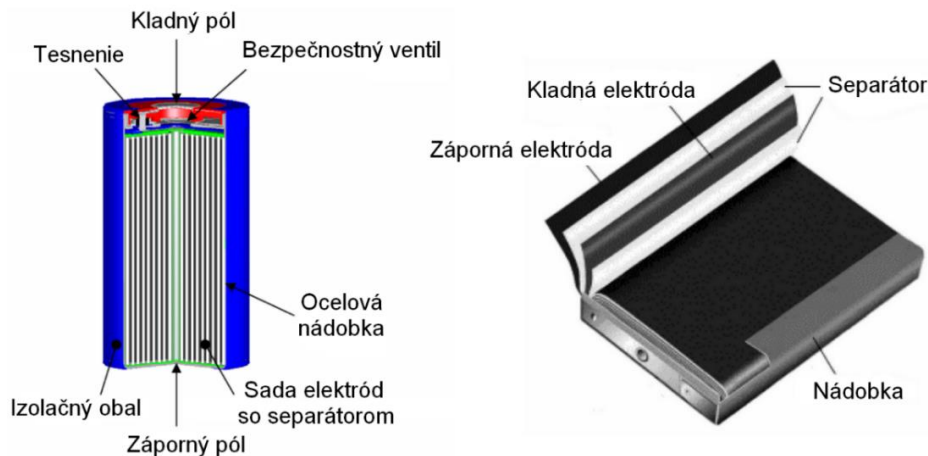
2.4.2 Li-ion akumulátor

Trh Li-ion batérií vzrástol od záujmu o výskum a vývoj až po predaj 400 miliónov kusov v roku 1999 a v roku 2016 približne 2 miliardy. Trhový záujem o túto nákladovo efektívnu, vysoko výkonnú a bezpečnú technológiu spôsobil veľkolepý rast. Táto technológia sa rýchlo stala štandardným zdrojom napájania na širokom spektre trhov a výkon batérie sa naďalej zlepšuje, keďže lítium-iónové batérie sa používajú v čoraz rozmanitejšom rozsahu aplikácií. Aplikácie, ktoré sú teraz riešené pomocou lítium-iónových batérií zahŕňajú spotrebnú elektroniku, ako sú mobilné telefóny, prenosné počítače, ale aj vojenská elektronika, vrátane rádii, detektorov bômb a termálnych

zbraní. Očakávané aplikácie zahŕňajú lietadlá, vesmírne plavidlá, satelity a hybridné elektrické vozidlá. Napriek tomu, že sa pozeráme do budúcnosti, existuje mnoho ľudí, ktorí pochybujú, že Li-ion technológie budú schopné napájať svetové potreby prenosu energie. Pre niektoré aplikácie (ako je napríklad doprava) sú Li-ion batérie v súčasnosti nákladné a nedostatok Li a niektorých prechodových kovov sa môže stať problémom.

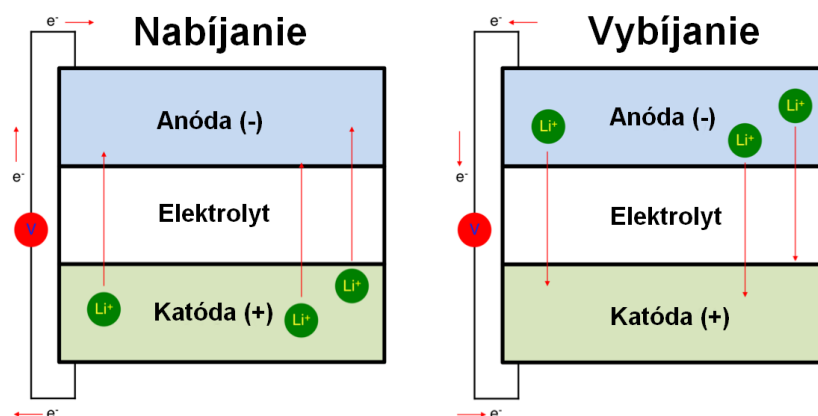
(1) (19)

Elektrochemicky aktívne materiály elektród v lítiových batériách je zlúčenina lítia a oxidu kovu pre pozitívnu elektródu a lítiovaný uhlík pre zápornú elektródu. Tieto materiály sa prilepia k zberaču prúdu (kovová fólia so spojivom), typicky polyvinylidénfluorid (PVDF) alebo kopolymér polyvinylidénfluorid-hexafluórpropylén (PVDF-HFP), a vodivé riedidlo, typicky uhlík alebo grafit. Pozitívne a negatívne elektródy sú elektricky izolované pomocou mikroporézneho polyetylénového alebo polypropylénového separačného filmu, ktorý je napustený kvapalným elektrolytom (druhou možnosťou je vrstva gélovo-polymerového elektrolytu) v gélovo-polymerových batériách alebo používa vrstvu pevného elektrolytu v pevných batériách. Aktívne materiály v Li-ion článkoch pracujú reverzibilným zabudovávaním lítia v interkalačnom procese (topotaktickej reakcii), kde lítiové ióny sú reverzibilne odstránené alebo vložené do hostiteľa bez významnej štruktúrnej zmeny hostiteľa. Pozitívnym materiálom v Li-iónovom článku je spomínaný oxid kovu, buď s vrstvenou alebo tunelovanou štruktúrou. Grafit-uhlíkové negatívne materiály majú vrstevnatú štruktúru podobnú grafitu. Takto oxid kovu, grafit a iné materiály pôsobia ako hostitelia a reverzibilne vytvárajú „sendvičové“ štruktúry. Batérie sa dodávajú v špirálovom alebo prizmatickom prevedení, ich schémy sú zobrazené na Obr. 12. (1)



Obr. 12 – Schéma Li-ion špirálovitého a prizmatického akumulátora (10)

Jednoduchý diagram Li-Ion článku s tromi základnými komponentmi (anóda, elektrolyt a katóda) je znázornený na Obr. 13. Nabíjanie spôsobuje difúziu lítiových iónov z katódy na anódu a tok elektrónov cez vonkajší elektrický obvod s elektrónmi v rovnakom smere ako lítiové ióny, aby sa zachovala neutralita náboja => vznikne potenciálna energia. Opačný proces vybíjanie spôsobuje difúziu lítiových iónov z anódy na katódu a opäť tok elektrónov cez vonkajší elektrický obvod s elektrónmi v rovnakom smere ako lítiové ióny, aby sa zachovala neutralita náboja => vybudovaná potenciálna energia sa vyčerpá. (20)



Obr. 13 – Jednoduchý diagram Li-ion článku (20)

Li-ion články majú v porovnaní s ostatnými technológiami elektrochem. článkov mnoho výhod (1) (17) (19):

- Vysoká špecifická energia 150 – 250 Wh/kg a hustota energie 400 - 700 Wh/l
- Netrpia pamäťovým efektom
- Nízka miera samovybíjania (približne 1 - 10 % za mesiac)
- Malá hmotnosť a veľká hustota energie (polovičná hmotnosť pri rovnakej alebo väčšej kapacite oproti Ni-xx článkom)
- Instantné nabíjanie (akumulátory sa dajú nabíjať v akomkoľvek stave dobitia)
- Nie je treba formovať (nabíjať a vybíjať pred prvým použitím)
- Rýchle nabíjanie
- Široký teplotný rozsah prevádzky (nabíjanie od -20 °C do 60 °C, vybíjanie od -40 °C do 60 °C)
- Dlhá životnosť (500 – 2000 nabíjacích cyklov)
- Možnosť výroby v rôznych tvaroch
- Nevyžaduje sa žiadna údržba (zapečatené články)
- Rôznorodá aplikácia

Jednotlivé články typicky pracujú v rozmedzí od 2,5 V do 4,2 V, čo je približne trojnásobok NiCd alebo NiMH článkov, a preto vyžadujú menej článkov pre batériu daného napätia. (1) (11)

Na druhej strane majú Li-ion články aj niekoľko nevýhod (1) (17) (19):

- Nároky na presné nabíjanie (pri nedodržaní hodnôt nabíjania a vybíjania hrozí zničenie článku)
- Obal Li-pol článku má podobu vrecúška z pomerne slabej hliníkovej fólie, ktorá sa môže ľahko poškodiť (nebezpečie požiaru)
- Degradácia a strata kapacity pri vysokej teplote a pri vybíjaní pod 2 V (poprípade pod 2,8 V - závisí od typu použitých materiálov)

- Valcové konštrukcie typicky ponúkajú nižšiu hustotu výkonu ako NiCd alebo NiMH
- Nebezpečie výbuchu alebo vznietenia
- Vyššia cena (do budúca sa predpokladá veľký pokles ceny lítiových batérií)
- Článok, ktorý je ponechaný dlhú dobu vybitý môže „umrieť“

Batéria starne, takže stráca maximálnu kapacitu a nezáleží na tom či je alebo nie je používaná (už od výroby). Rýchlosť tohto starnutia sa zvyšuje s vyššou teplotou, vyšším stavom nabitia a vyšším vybíjacím prúdom/zaťažením. Li-ion batérie zvyčajne využívajú riadiace obvody a mechanické odpojovacie zariadenia, ktoré poskytujú ochranu pred nadmerným vybíjaním, preťažením alebo nadmernými teplotnými podmienkami. (1) (11)

2.5 Faktory ovplyvňujúce bezpečnosť a manipuláciu

Pri navrhovaní a používaní lítiových článkov a akumulátorov je potrebné dbať na to, aby sa zabezpečila bezpečná a spoľahlivá prevádzka. Rovnako ako u väčšiny batériových systémov, je potrebné prijať opatrenia na zabránenie fyzickému a elektrickému zneužitiu, pretože niektoré batérie môžu byť nebezpečné, ak sa nepoužívajú správne. Kvôli rozmanitosti chemických štruktúr lítiových článkov (konštrukcii, veľkosti...) nie sú postupy na ich používanie a manipuláciu pre všetky články rovnaké a závisia od viacerých faktorov (1):

- Elektrochemický systém: vlastnosti špecifických chemikálií a článkových komponentov ovplyvňujú bezpečnosť prevádzky.
- Veľkosť a kapacita článku: bezpečnosť priamo súvisí s veľkosťou článku a počtom článku v batérii. Malé články, ktoré obsahujú menej materiálu (a teda menej celkovej energie) sú bezpečnejšie ako väčšie články rovnakého dizajnu a chémie.
- Množstvo použitého lítia a správny návrh článku
- Bezpečnostné prvky: zahŕňajú mechanizmy ako odvodušňovanie článkov, aby sa zabránilo nadmernému vnútornému tlaku článkov, zariadenia na obmedzenie teploty, aby sa zabránilo nadmerným teplotám, elektrické poistky a ochrana diód.
- Článkové puzdra: musia byť navrhnuté tak, aby články vyhovovali mechanických a environmentálnym podmienkam, ktorým budú vystavené. Pri používaní a manipulácii môže dôjsť k vysokému nárazu, vibráciám, extrémnym teplotám alebo iným nepriaznivým podmienkach. Musí byť zachovaná integrita článku, materiály puzdra by sa mali vyberať vzhľadom na ich horľavosť a toxicitu produktov spaľovania v prípade požiaru. Konštrukcia puzdra by mala byť optimalizovaná tak, aby rozptýlila teplo vznikajúce počas vybíjania a uvoľnila tlak v prípade odvetrávania článku.

3 VYUŽITIE ELEKTROCHEMICKÝCH ČLÁNKOV V MEDICÍNE

3.1 Lítiové články pre medicínske aplikácie

Tieto batériové systémy sú rozdelené na dve kategórie, primárne alebo jednorazové články, obsahujúce lítiové kovové anódy a sekundárne alebo dobíjateľné systémy využívajúce lítium-iónovú chémiu. Primárne lítiové články sa používajú na implantovateľné zariadenia, ako sú kardiostimulátory, liekové pumpy, neurostimulátory a srdcové defibrilátory. Sekundárne lítium-iónové batérie sa používajú s pomocnými zariadeniami ľavej komory, celkovým umelým srdcom a implantovateľnými pomôckami na podporu sluchu. Prvá implantácia kardiostimulátora, poháňaného Li-jódovým článkom, bola vykonaná pred viac ako tridsiatimi rokmi. Odvtedy boli vyvinuté a úspešne použité rôzne lítiové anódové články v rôznorodých aplikáciách implantovateľných zdravotníckych pomôcok. Články používané v týchto zariadeniach používajú rôzne kombinácie katódy, elektrolytu a separátora, aby spĺňali špecifické požiadavky zariadení. Napriek rôznym prístupom, ktoré boli použité, existuje niekoľko charakteristík zdrojov energie, ktoré sú žiadúce vo všetkých aplikáciách pre implantovateľné zdravotnícke pomôcky (21).

- Bezpečnosť (tolerancia voči elektrickému a mechanickému zneužitiu)
- Predvídateľnosť výkonu (vzťahy napätia, prúdu a času)
- Spoľahlivosť (nízka variabilita parametrov výkonu)
- Vysoká hustota energie (aj nízka hmotnosť a malá veľkosť batérie)
- Nízka hodnota samovybíjania
- Indikácia konca životnosti
- Bezpečnosť nabíjacieho cyklu a vysoká životnosť cyklu

Aj keď lítiová anóda môže byť spojená s rôznymi katódovými a elektrolytickými materiálmi, najčastejšie sa používajú na lekárske účely oxid lítny-mangánový a lítium-polykarbónový monofluorid. Články Li/MnO₂ sú súčasťou vedúceho podielu na trhu vďaka kombinácii nízkych nákladov a bezpečnej prevádzky v porovnaní s ostatnými existujúcimi primárnymi lítiovými článkami. Li/(CF)_n majú podobnú objemovú hustotu energie a dlhšiu trvanlivosť ako články Li/MnO₂ a sú rovnako bezpečné na prevádzku. Oba materiály sú bezpečné a relatívne neškodné z hľadiska životného prostredia, ale niekedy neumožňujú poskytnúť výkon aký je vyžadovaný niektorými lekáskymi aplikáciami. Nedávne inovácie vo vytváraní prášku fluoridu uhličitého majú potenciál eliminovať tieto tradičné kompromisy. Materiál Li/CF_x si zachováva výhody vysokej hustoty energie a výkonu, širokého rozsahu prevádzkovej teploty a dlhej životnosti pri použití pevnej katódy (bez ťažkých kovov alebo iných toxických materiálov) na odstránenie bezpečnostných a environmentálnych problémov. (22)

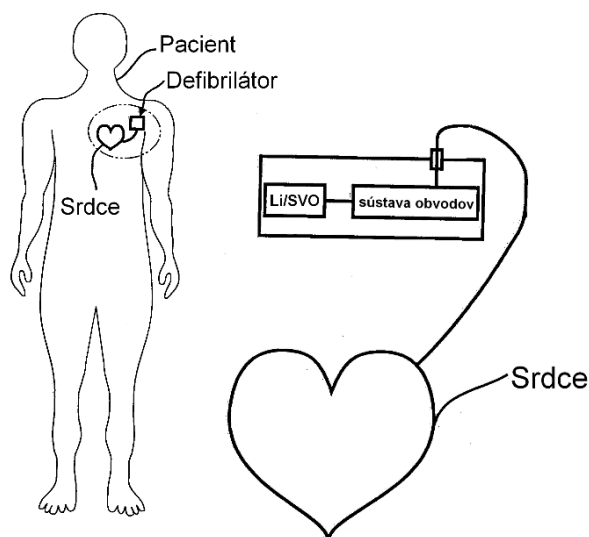
Lítiové primárne články nájdu aplikácie v mnohých zariadeniach. Jedným z príkladov sú kardiostimulátory a iné implantovateľné elektronické zdravotnícke

pomôcky, ktoré vyžadujú články s dlhou životnosťou. Tieto zariadenia používajú špecializované Li-jodidové články, navrhnuté na 15 alebo viac rokov. Existuje mnoho ďalších zariadení, ktoré sú navrhnuté špeciálne na použitie lítiových článkov, kvôli ich predĺženej životnosti. Lítiové články sa môžu používať namiesto obyčajných alkalických článkov v mnohých zariadeniach. Hoci sú drahšie, lítiové články poskytujú oveľa dlhšiu životnosť, čo minimalizuje výmenu batérií. (23)

Prístroje pre medicínske aplikácie napájané sekundárnymi Li-ion článkami zahŕňajú napríklad stimulátory rastu kostí, systémy monitorovania glukózy, prenosné automatické externé defibrilátory a infúzne čerpadlá. Stimulátory kostného rastu používané na urýchlenie hojenia čerstvých zlomenín a fúzií sa spoliehajú na batériové systémy s vysokou hustotou energie, ktoré musia spĺňať prísne bezpečnostné požiadavky. Okamžité stanovenie glukózy v krvi diabetikov alebo pacientov s hypoglykémiou je veľmi náročné a tieto monitorovacie systémy vyžadujú batérie, ktoré spájajú dlhú životnosť s vysokou hustotou energie a pulzným výkonom, potrebným na rýchle vykonanie testov bez toho, aby bola ohrozená presnosť. Automatizované externé defibrilátory (AED) vyžadujú batériové systémy s mimoriadne vysokou hustotou energie a vysokými pulznými prúdmi. Infúzne čerpadlá sú starostlivo navrhnuté tak, aby žiadna príčina poruchy nepoškodila pacienta, a preto je dôležitá spoľahlivá batéria. Či už existuje výpadok elektrickej energie alebo dokonca aj keď práve niekto prechádza cez kábel, strata energie na infúzne čerpadlo môže mať katastrofálne následky. To je dôvod prečo sa nemocnice, kliniky, verejná bezpečnosť, náhradná starostlivosť aj armáda, spoliehajú na vysoko kvalitné batérie. Infúzny systém obsahuje kompaktný externý lítium-iónový akumulátor, ktorý umožňuje rýchlu výmenu, keď je potrebná dodatočná batéria. (22) (23)

3.2 Hybridné batériové zdroje pre implantovateľné lekárske použitie

Hybridný batériový zdroj pre implantovateľné lekárske použitie poskytuje pomerne stabilný odpor počas vybíjania a zabraňuje napäťovým oneskoreniam, ktoré vznikajú v dôsledku premenlivého zvyšovania odporu v článkoch Li/SVO. Hybridný zdroj využíva dve batérie alebo články, z ktorých jedna je primárna s relatívne vysokou hustotou energie a druhá je sekundárna dobíjateľná s pomerne stabilným vnútorným odporom. Primárne a sekundárne batérie sú pripojené v paralelnom usporiadaní, prednostne prostredníctvom pomocného meniča napätia, ktorý má induktor a riadiaci obvod na generovanie impulzov. Kondenzátory zdravotníckych pomôcok na skladovanie energie, v ktorých sú umiestnené hybridné zdroje, sú poháňané z celej alebo z podstatnej časti sekundárnou batériou. Primárna batéria sa používa ako zdroj energie na dobíjanie sekundárnej batérie. Usporiadáním dvoch článkov paralelne (jeden primárny a druhý sekundárny dobíjateľný) sa získajú všetky výhody defibrilačného impulzu a nedostatky vznikajúce z oneskorenia premenlivého napätia (ktoré sa nachádzajú v doterajších implantovateľných zdrojoch energie) nie sú prítomné. (24)



Obr. 14 – Znázornenie hybridného systému Li/SVO (25)

Batérie s vysokou energiou, ktorými sú vybavené zdravotnícke zariadenia, ako sú napríklad implantovateľné defibrilátory, sú navrhnuté tak, aby spôsobili silný zásah elektrickým prúdom na srdce. Najčastejší zdroj v defibrilátore je článok oxidu lítneho-strieborného vanádu (Li/SVO), ktorý nabíja kondenzátory spôsobujúce výboj. Tento systém je zjednodušene naznačený na Obr. 14. Chémia tohto článku je užitočná pre aplikácie defibrilátoru, pretože je schopná produkovať impulzy energie, ktoré dokážu v krátkom čase nabíjať vysokonapäťové kondenzátory. Tieto články musia byť schopné do desiat a menej sekúnd dodať až do 40 J. Toto sa musí vykonať niekoľkokrát za sebou v prípade, že sú potrebné ďalšie šoky. Bohužiaľ, sú zaznamenané nepredvídateľné nárasty odporu počas dlhodobého výboja. Aj v dôsledku tohto dejú v článku vzniká jav, ktorý sa nazýva „oneskorenie napätia“. Článok môže vykazovať predčasné vybitie a je potreba ho operatívne vymeniť. Aj keď článok nie je odstránený, operácia je nepredvídateľná, takže akýkoľvek pokus o výpočet bodu EOS (bod, kedy článok vykazuje ukončenie jeho životnosti a je vyradený na výmenu) je veľmi komplikovaný. Preto existuje potreba zlepšiť systémy defibrilátora tak, aby sa zmierili nevýhody tohto článku. Je potrebné zaviesť implantovateľný zdroj s vyššou stabilitou, ktorého činnosť je predvídateľná ako základ na jednoduché stanovenie bodu EOS.

3.3 Využitie olovených akumulátorov v medicínskych aplikáciách

Olovené akumulátory sa používajú ako záložné napájacie zdroje v zariadeniach ako sú nemocnice a samostatné napájacie systémy. Jedná sa o jeden z najstarších typov článkov, s dôkazmi využitia už viac ako 150 rokov. Relatívne malá veľkosť a hmotnosť ich robí atraktívnymi pre aplikácie UPS, pretože poskytujú vysoké nárazové prúdy a okrem toho sú lacnejšie ako nové technológie. Práve nemocnice, kliniky, verejná bezpečnosť, náhradná starostlivosť a armáda sa spoliehajú na tieto zdroje energie a používajú utesnené olovené akumulátory pre UPS aplikácie. (23)

Neprerušiteľný zdroj napájania (UPS) je základnou záchrannou sieťou v medicínskom alebo inom prostredí, kde by strata elektrickej energie bola kritickým problémom. Práve UPS poskytuje núdzový zdroj pri zlyhaní primárneho napájania. Dôležitým rozdielom medzi UPS a pomocným (núdzovým) systémom napájania je, že poskytuje okamžitú ochranu pred prerušením vstupného napájania. Robí to tým, že dodá energiu uloženú v batériách alebo zotrvačníkoch. Typické aplikácie UPS slúžia na ochranu zdravotníckych pomôcok, počítačov, dátových centier, telekomunikačných zariadení alebo iných elektrických zariadení, pri ktorých by neočakávané narušenie napájania mohlo spôsobiť zranenie, smrť, vážne narušenie podnikania alebo stratu dát. (23)

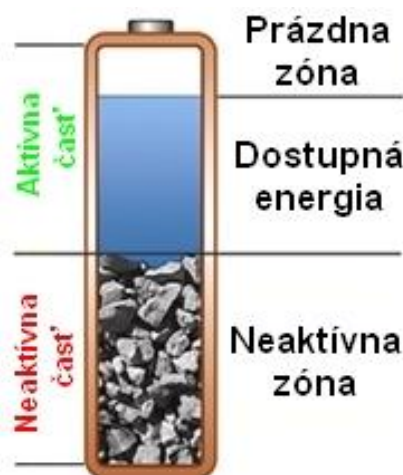
Dalším využitím olovených akumulátorov sú elektrické motory motorizovaných invalidných vozíkov poháňané dobíjateľnými hlboko cyklickými článkami. Menšie batérie sú používané v pároch, aby vozíku dodávali energiu počas jeho dobíjania aspoň na deň (sú k dispozícii v mokrých aj suchých variantoch). V súčasnosti sú v tomto prípade olovené akumulátory nahradzované Li-ion. Ľudia, ktorých mobilita je závislá na mobilných vozíkoch, sú tiež závislí aj na použítom zdroji energie, ktorý zabezpečuje prácu invalidného vozíku. Poskytnutím spoľahlivých vysokokvalitných produktov môže byť zabezpečené pohodlie a funkcia pre pacientov odkázaných na pomoc takýchto zariadení. (23)

V neposlednom rade sa olovené akumulátory využívajú aj pre prenosné röntgenové prístroje. Nielenže sú potrebné na zálohovanie, ale sú často využívané ako primárny zdroj energie pri použití v teréne. Je dôležité, aby články spĺňali vysokú spoľahlivosť, dostatočný výkon a aby boli zariadenia dodávané bez poškodenia materiálu. Najčastejšie dostupnými a používanými akumulátormi pre tieto prístroje sú olovené články. (23)

3.4 Ako urobiť batérie pre zdravotnícke zariadenia spoľahlivejšími

Batérie sú veľmi dôležitými súčasťami zdravotníckych nástrojov. Keďže sa viac a viac zariadení automatizuje a stáva mobilnými, výkonnosť a spoľahlivosť systémov výrazne závisí od použitých článkov. Zlepšenie spoľahlivosti batérie je nevyhnutné a sú všeobecne vyjadrené obavy týkajúce sa zdravotníckych pomôcok, ako napríklad nedostatočné zabezpečenie kvality zdravotníckych batérií, nedostatok poznatkov o integrácii batérií do zdravotníckych zariadení, neznalosť času, kedy je potrebné batériu vymeniť a pod. Na tieto podnety reagoval brainstorming so špecializovanými skupinami skúmajúci starnutie batérie a spôsob vyhodnotenia a zvládnutia tohto javu. Batéria je „nezastaviteľné“ zariadenie, ktoré začne strácať svoju kapacitu v momente, keď opustí továreň. Nepredvídateľné správanie batérií zanechalo veľa užívateľov v neprijemných situáciách. Združenie pre zdokonaľovanie zdravotníckych prístrojov (AAMI) označilo batérie za jednu z desiatich najlepších výziev, ktorým čelia biomedicínske oddelenia v nemocničnom prostredí. Batérie vykazujú ľudské charakteristiky a ich stav spočíva na zložení, environmentálnych podmienkach a type užívateľa. (26)

Výrobca určuje dobu prevádzky zariadenia s batériou pracujúcou so 100 % kapacitou. Väčšina používaných batérií pracuje menej, časom sa jej výkon znižuje a batéria znižuje svoju schopnosť ukladať energiu. Batérie zvyčajne ponúkajú 300 až 500 cyklov nabíjania, v nepriaznivom prostredí menej. Spoľahlivosť batérií je dobrá v prvom roku, ale z dôvodu užívania začína klesať kapacita v druhom a treťom roku. Pokiaľ nie sú batérie pravidelne kontrolované ako súčasť zabezpečenia kvality, nadobudne užívateľ o výkonnosti zariadenia málo poznatkov. Energia v batérii môže byť rozdelená do 3 segmentov: dostupná energia, prázdna zóna, ktorá môže byť znovu naplnená a nepoužiteľná časť, ktorá sa stala nečinnou a zároveň rastie. Obr. 15 ilustruje tieto tri časti graficky. (26)



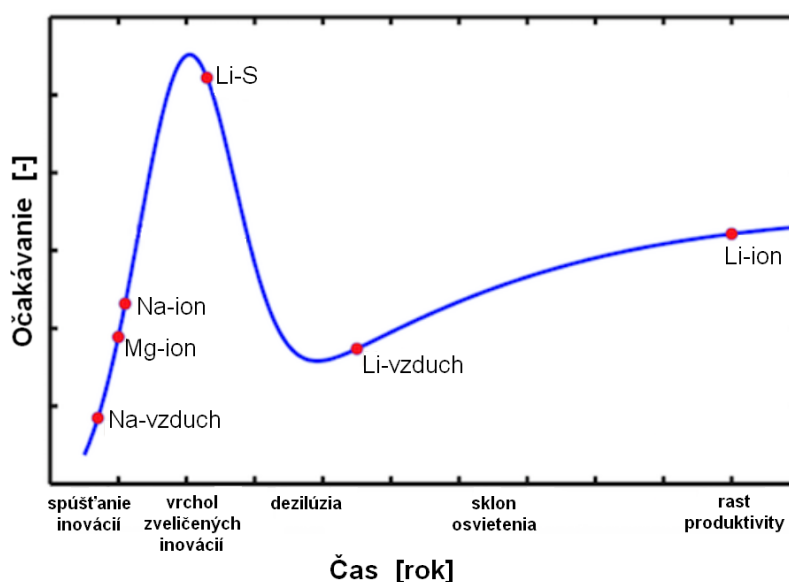
Obr. 15 – Tri segmenty batérie (26)

Nabíjačka tiež nemôže overiť stav batérie, indikuje iba, že je batéria plne nabitá. Keď sa aktívny priestor batérie znižuje pri používaní, čas nabíjania sa tiež znižuje. Bohužiaľ posúdenie kapacity je zložité a meranie cyklu vybíjania/nabíjania je časovo neprípustné. Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) ponúka sľubné riešenia pri odhadovaní kapacity a detekcii anomálií. Nízka kapacita batérie sa môže prejaviť ako únava u pacienta. Lekári sú vyškolení na diagnostikovanie zdravotných prejavov, ale sú menej oboznámení s účinkami vybíjajúcej sa batérie. Existuje aj prípad, keď batéria implantátu skratovala a spálila tkanivá pacienta. Keďže stále viac a viac závisí od batérií naše pohodlie, kontrola kvality s využitím vyspelých technológií nakoniec zníži riziko a zníži náklady na zdravotnú starostlivosť. Diagnostika batérií sa nezlepšila tak rýchlo ako ostatné technológie, no postupuje vpred. Odborníci predpovedajú, že EIS bude raziť cestu a už teraz sú výsledky v laboratóriách sľubné. Dobrým znakom je aj rastúci počet zdravotníckych pracovníkov s aktívnym prístupom k údržbe batérií. Využívanie nových technológií v oblasti správy batérií spôsobí znateľnú zmenu spoľahlivosti zdravotníckych pomôcok. (26)

4 POKROČILÉ TECHNOLOGIE

4.1 Úvod do nových technológií

V dnešnej modernej spoločnosti je takmer nemožné si predstaviť existenciu bez elektrochemických zdrojov energie. Elektronická revolúcia, ktorá sa spolieha na rozsiahle využívanie vysoko sofistikovaných prenosných zariadení, ako sú mobilné telefóny s aplikáciami (vrátane notebookov, videokamier a pod.), závisí od dostupnosti zdrojov, ktoré vyžadujú vysokoenergetickú hustotu, bezpečnosť a prijateľnú cenu. Výzva rozvoju nabíjateľných zdrojov energie sa v posledných rokoch značne zvýšila, v dôsledku dopytu po elektrickom pohone, ktorý nahradil pohon fosílnymi palivami. Elektrochemické zdroje zahŕňajú primárne a sekundárne batérie, palivové články, superkondenzátory a fotovoltaičné zariadenia. Batérie a palivové články priamo konvertujú chemickú energiu na elektrickú, superkondenzátory vymieňajú elektrické energie (cyklus nabíjania-vybíjania) elektrostatickými, kapacitnými interakciami a fotovoltaičné články premieňajú energiu žiarenia na elektrickú. (27)

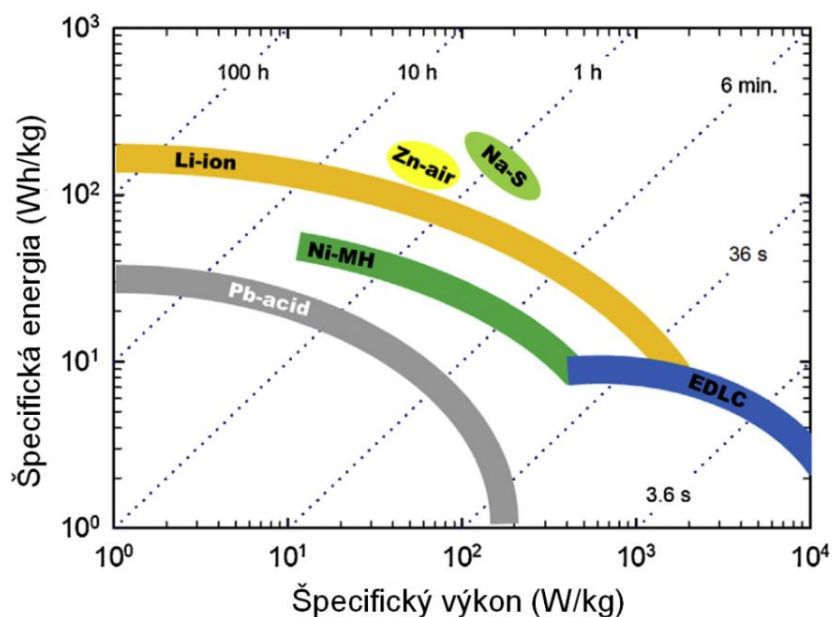


Obr. 16 – Batériový cyklus očakávaní v čase (28)

Graf na Obr. 16 zobrazuje niekoľko rôznych tried batérií od inovačného začiatku, cez vrchol očakávaní až po súčasnosť, kde dominujú Li-ion batérie. Pokiaľ ide o hustotu energie a náklady magnéziové, sodíkové a Li-S batérie fungujú ako lítion-iónové batérie. Najmä batérie Li-S majú potenciál byť drasticky lacnejšie ako bežné Li-ion batérie, kvôli nízkym nákladom na síru. Avšak súčasné Li-S trpia nestabilitou, ktorá spôsobuje obrovské zníženie účinnosti a zvýšenie samovybíjania. Napriek tomu sú Li-S batérie jedným z najslubnejších technológií pre budúcnosť. Li-vzduch má obrovský potenciál na vyradenie Li-ionu, pretože používa zásadne odlišnú techniku na ukladanie energie. Akumulátorová batéria používa na svojej negatívnej strane kovový lítium a reaguje s atmosférickým kyslíkom na jeho pozitívnej strane. Keďže jedným z reaktantov v batérii je vzduch, teoreticky potrebujete polovicu množstva batériových

materiálov na uloženie rovnakého množstva energie a hmotnosť batérie sa môže znížiť o polovicu. To je obzvlášť prítlačlivé pre elektrické vozidlá, ktoré by mali veľký úžitok z menších batérií. Avšak akumulátory Li-vzduch majú ešte dlhú cestu, než dosiahnu náklady a životnosť bežných lítium-iónových batérií. (28)

Vo všeobecnosti sa zdroje energie vyhodnocujú podľa ich špecifického výkonu a hustoty energie. Sice tieto dve dôležité vlastnosti môžu byť v rozpore z viacerých dôvodov, ale taktiež na druhej strane môžu mapovať zdroje energie v RAGONE grafe, ktorý popisuje ich vzájomný vzťah. Obr. 17 poskytuje všeobecný príklad schémy RAGONE pre niekoľko druhov článkov a superkondenzátorov (EDLC). Diagram bol pomenovaný podľa Davida R. Ragone a jeho pôvodné využitie bolo pre porovnanie výkonov medzi jednotlivými batériami. Je tiež užitočným nástrojom na porovnávanie energetických zariadení, ako sú palivové články, spaľovacie motory atď. Diagram jasne ukazuje obmedzenie a smer vývoja energetických zariadení. Novo vyvinuté batérie by mali byť umiestnené na vyššej pozícii k normálnej osi, ktorá odkazuje na vysokú hustotu energie. Avšak, existuje niekoľko problémov, ktoré tento diagram obsahuje. Za prvé, diagram nemôže zobrazovať všetky energetické zariadenia (solárne články, veterné turbíny atď.) a po druhé, graf nemôže nadväzovať na vývoj moderných technológií. Je preto naliehavo potrebný presnejší a rozsiahlejší diagram, ktorý sa venuje rozvoju energetických zariadení. (27) (29)



Obr. 17 – Ragonov graf – porovnanie zdrojov energie: Wh/kg vs. W/kg (27)

Svetová spotreba energie sa v nasledujúcich rokoch výrazne zvýši (v roku 2016 bola 21000 TWh), z ktorej väčšina pochádza zo spaľovania fosilných palív (uhlie, zemný plyn a ropa). Ropné dodávky môžu byť v blízkej budúcnosti vážne vyčerpané, čo sa odráža na neustálom zvyšovaní cien. Vzhľadom na dôležitosť ropy ako hlavného zdroja petrochemického priemyslu, sa bude viac zdráhať spotrebovať túto energiu v spaľovacích motoroch pre pozemnú dopravu. Preto nie je prekvapujúce, že je silný stimul zameraný na rozvoj elektrického pohonu a elektrických vozidiel. Pri výrobe elektrickej energie sa naša planéta stále pýši značným množstvom uhlia a zemného

plynu, no v tomto prípade nie je problém nedostatok, ale skôr environmentálne škody v dôsledku ich spaľovania. Rastúce používanie spaľovania palív na výrobu elektrickej energie zvyšuje obsah oxidu uhličitého v atmosfére a spôsobuje skleníkový efekt. Práve tento fakt je veľkým vinníkom fenoménu globálneho tepelného otepľovania, ktorý zažívame v posledných desaťročiach. Táto situácia je jednou z viacerých, ktoré vedú vedecko-technologické komunity modernej spoločnosti, aby intenzívne vyhľadávali alternatívne zdroje energie pre pohon a výrobu elektrickej energie. Konečným neobmedzeným zdrojom energie pre napájanie našej planéty je slnko. Ďalším dôležitým zdrojom udržateľnej energie je vietor. V posledných rokoch sme zaznamenali pozoruhodný pokrok vo vývoji veterných turbín a technológií na zber slnečnej energie a jej premeny na elektrickú energiu (solárno-termálny alebo fotovoltaiický prístup). Vzhľadom na kolísavý charakter zdrojov veternej a slnečnej energie, ich intenzívne využívanie si vyžaduje dostupnosť technológií účinného skladovania energie. Z tohto dôvodu moderná elektrochémia čelí veľkej výzve pri vývoji dobíjajúcich batérií pre aplikácie „load-levelling“ aplikácie, ktoré budú vhodné na cyklovanie obrovských množstiev elektrickej energie zo slnka a vetru. Ďalšou veľkou výzvou pre modernú elektrochémiu spočíva vo vývoji zdrojov elektrického pohonu. Spoločným aspektom oboch týchto aplikácií je ich požiadavka na vynikajúce bezpečnostné prvky, veľmi dlhú životnosť cyklu a použitie materiálov s nízkou cenou a zároveň veľkým potenciálom. Hlavným rozdielom medzi požiadavkami týchto dvoch aplikácií je špecifická hustota energie. Zatiaľ čo pre „load-leveling“ nie je tento faktor dôležitý, práve elektrické vozidlá si vyžadujú vysokú hustotu energie. (27)

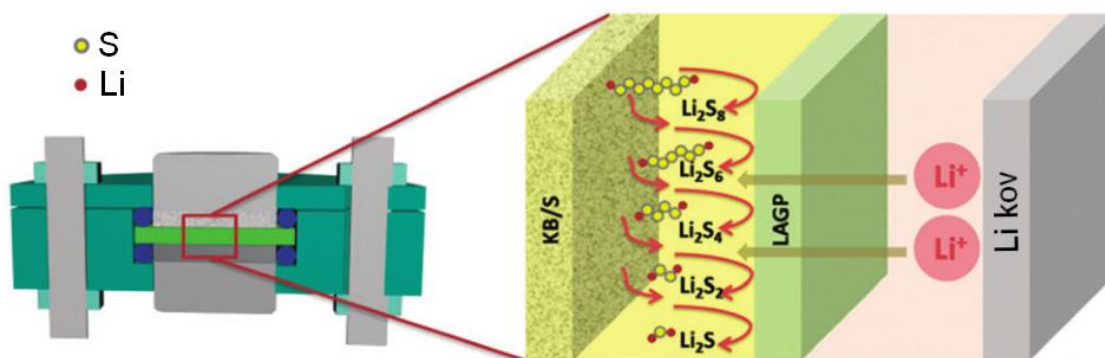
4.2 Systém kovového lítia a síry (Li-S)

Systémy používajúce kovové lítium sú známe tým, že ponúkajú najvyššiu špecifickú energiu. Síra je prírodným katódovým partnerom pre kovové Li a umožňuje teoretickú špecifickú energiu vyššiu ako 2 700 Wh/kg a najvyššiu hustotu energie medzi lítiovou chémiou 400 Wh/kg. Poskytujú bezpečnosť, ktorá umožňuje splniť medzinárodné normy týkajúce sa otrasov, tepelnej stability a skratu vďaka kľúčovým mechanizmom (keramická pasivačná vrstva sulfidu lítneho a nehorľavý elektrolyt). Projekcia nákladov na výrobu týchto článkov je podstatne nižšia vďaka nízkym nákladom na suroviny (t. j. síry) a vysokej energetickej hustote (menej materiálu potrebného na rovnakú energiu). Predpokladá sa, že táto nákladová výhoda bude kľúčovou hnacou silou rozsiahleho zavádzania Li-S technológie. Ďalšou výhodou je vhodné nasadenie článkov aj pri vysokých teplotách, zatiaľ čo väčšina batériových technológií netoleruje vysoké teploty. Chémia článkov zostáva bezpečná nad 60 °C a úspešne dokončené testy tepelnej stability boli dokončené pri teplote 150 °C. Okrem teplotnej stability články ponúkajú aj stabilitu pri vysokom tlaku až do 660 barov. Li-S články sú schopné až 100 % vybitia, takže používajú všetku svoju uloženú energiu. Dobíjanie vyžadujú každých 3-6 mesiacov, z čoho plyní nízka potreba údržby. V neposlednom rade prosperujú aj zo svojich ekologických vlastností, kde Li-S články namiesto ťažkých kovov využívajú síru. (30)

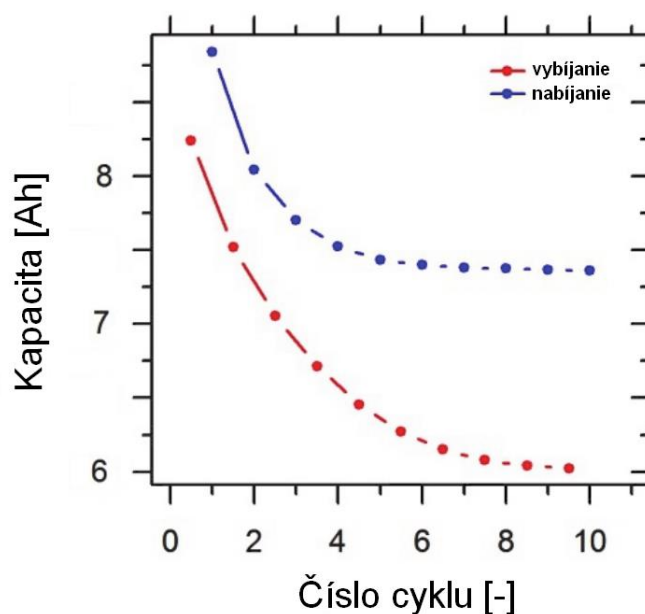
Na druhej strane Li-S články majú veľa problémov, ktoré sú stále výzvou pre výskum (31):

- 80 % zmena objemu počas cyklovania článku,
- nízka účinnosť nabíjania,
- vysoká miera samovybíjania.

Tieto problémy súvisia so špecifickou charakteristikou a nie sú ešte úplne pochopené. Sú označované ako fenomén „kyvadlového efektu“ alebo „polysulfidový mechanizmus“. To znamená transport rozpustných polysulfidov, medzi oboma elektródami, ktorý je spojený s „kyvadlovým“ nabíjaním (shuttle effect). Okrem spomínaného polysulfidového mechanizmu, je na Obr. 18 schematicky znázornený Li-S článok, ktorý bol zostavený vložением pevného elektrolytu LAGP (lítium-alumínium-germánium-fosfát) medzi lítiovú anódu z kovovej fólie a predpripravenú kompozitnú katódu KB/S (KETJENBLACK - vysoko elektrovodivý uhlík). Článková sekcia sa umiestnila do predpripraveného teflónového kontajnera držaného skrutkou. Všetky výrobné procesy boli vykonané v boxe naplnenom argónom. (32)



Obr. 18 – Schematické zobrazenie článku Li-S (32)



Obr. 19 – Strata kapacity u Li-S článkov (31)

Avšak v priebehu niekoľkých nabíjacích a vybíjacích cyklov sa lítium-sírové batérie postupne stávajú nestabilnými a ich elektródy sa rozpadajú, čo je chyba, ktorá ich zabraňuje v odoberaní trónu na uskladnenie energie. Najmä ióny lítia reagujú so sírou za vzniku zlúčenín, ktoré migrujú a znižujú kapacitu bunky, čo je znázornené na Obr. 19. V tomto prípade zablokujú povrch a zabraňujú lítiu aby sa dostalo do katódy. Predchádzajúce snahy o stabilizáciu lítiovo-sírných batérií zahŕňali ochranné nátery, ktoré pribudli k hmotnosti prístroja a urobili iné významné výkonové kompromisy. (33)

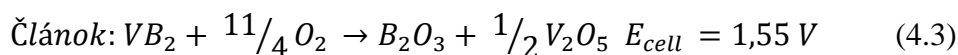
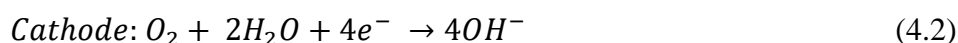
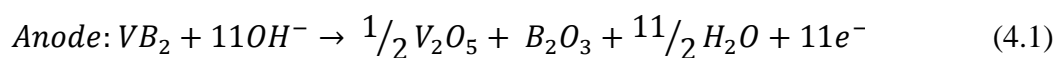
Na odstránenie negatívnych vlastností Li-S batérie bol vypracovaný návrh použitím membránovej bariéry na zastavenie prepravy polysulfidu. Riešenie zobrazené na Obr. 20, ktoré navrhol hlavný autor Narayan a výskumný asistent Moy, nazývajú MCM (zmiešaná vodivá membrána). Je to malý kus neporézneho vyrobeného materiálu, vloženého medzi dve vrstvy poréznych separátorov, namočených do elektrolytov a umiestnených medzi dvomi elektródami. Membrána funguje ako bariéra pri znižovaní premiestňovania rozpustených polysulfidov medzi anódou a katódou, proces, ktorý zvyšuje druh cyklického napätia, ktorý spôsobil, že použitie lítiovo-sírných batérií na uchovávanie energie je výzvou. Modul MCM stále umožňuje nevyhnutný pohyb lítiových iónov, čo napodobňuje proces, aký sa vyskytuje v lítium-iónových batériách. Tento nový membránový roztok zachováva vysokú rýchlosť vybíjania a hustotu energie bez straty kapacity v priebehu času. Pri rôznych rýchlostiach výboja výskumníci zistili, že lítium-sírové batérie, ktoré využívajú MCM, viedli k stopercentnej retencii kapacity a mali až štyrikrát dlhšiu životnosť v porovnaní s batériami bez membrány. Skutočná vrstva MCM, ktorú navrhli Narayan a Moy, je tenká vrstva lítiovaného oxidu kobaltu, hoci budúce alternatívne materiály by mohli priniesť ešte lepšie výsledky. Podľa Narayana a Moya musí každý náhradný materiál použitý ako MCM spĺňať niektoré základné kritériá: Materiál musí byť nepórovitý, má zmiešané vodivé vlastnosti a musí byť elektrochemicky inertný. Ďalším povinným krokom k dosiahnutiu dlhšej životnosti cyklu má byť nahradenie Li metalovej anódy stabilnejším materiálom. Niekoľko výskumných skupín tlačí koncept SLS (Si-Li-S), kde sú v týchto systémoch Li kovové anódy nahradené Li-kremíkovými elektródami. Keramická ochranná medzifáza zabraňuje deštrukcii Li kovov pri cyklovaní a negatívnym účinkom kyvadlového efektu medzi sírnou katódou a Li anódou. (27) (34)



Obr. 20 – Zmiešaná vodivá membrána u Li-S článku (34)

4.3 Diborid vanádu (VB₂)

Pre aplikácie od spotrebnej elektroniky, cez priemyselné, zdravotnícke, vojenské aplikácie až po hybridné a elektrické vozidlá sú potrebné batérie s vyššou hustotou energie. Hľadanie ideálneho napájania sa už niekoľko rokov zameriava na lítium-iónové batérie, ale nedávno bol zavedený diborid vanádu (VB₂) ako potenciálna vysokokapacitná anóda s batériou typu VB₂. Ako katódu využíva vzduch O₂ a bolo preukázané, že má vyššiu kapacitu ako Li-ion batérie. Materiál VB₂ je schopný uvoľniť až 11 elektrónov, ktorý nevykazuje samostatné napäťové plató. Sice elektrochemické dobíjanie jedenástich elektrónových anód je náročné, napriek tomu bola preukázaná chemická nabíjateľnosť tohto systému. Vzduchová batéria VB₂ má teoretický pracovný potenciál 1,55 V, ktorý je vypočítaný z termodynamickej voľnej energie článkových reaktantov a produktov (4.1) (4.2) (4.3). (35) (36)

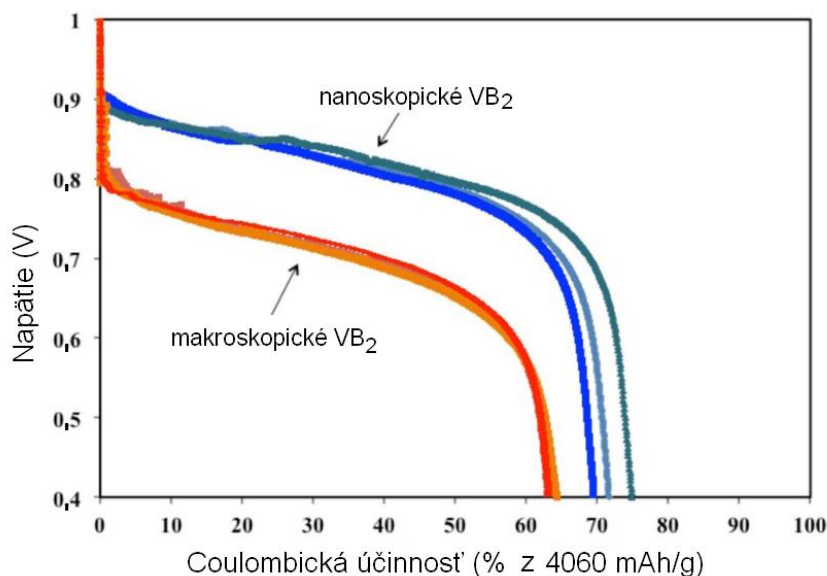


Pri hustote 5,1 kg/l poskytuje oxidačná reakcia 11 elektrónov na molekulu VB₂, teoretickú vnútornú objemovú a gravimetrickú kapacitu 20,7 kAh/l a 4,1 kAh/kg a vnútornú objemovú hustotu energie 32 kWh/l. Experimentálnym výbojom sa dosiahlo 3,7 kAh/kg pri vybíjaní 0,4 V. VB₂ koroduje pri nízkej teplote a uvoľňuje vodík. Preukázalo sa však, že povlak zirkónia stabilizuje VB₂, keď je v kontakte s alkalickými elektrolytmi, aby sa minimalizovala reakcia samovybíjania. Tradične sa borid vanádu pripravoval vysokoteplou reakciou bóru s kovmi alebo pomocou karbotermálnej redukcie V₂O₅ a B₂O₃ nad 1600 °C. Existovalo množstvo ďalších metód syntézy, navrhnuté na tvorbu diboridu vanádu, vrátane samovoľnej vysokoteplnej syntézy z elementárnych foriem vanádu a bóru. (35)

Nečistoty obsiahnuté vo VB₂ bránili v správnej funkcii anódy, ale s novým typom syntézy bolo preukázané, že nano-systém VB₂ poskytuje vyššie potenciály otvoreného obvodu v porovnaní s makroskopickými VB₂. Ukázalo sa, že mletie makroskopického VB₂ v prítomnosti nasýtených mastných kyselín, môže viesť k reštrukturalizácii a tvorbe nano-zárodkov VB₂, ktoré vykazujú vyšší vybíjací potenciál, ako aj zvýšenie rýchlosti prenosu náboja. V poslednej dobe bola opísaná mechanochemická syntéza monoboridu vanádia (VB_x, rozmedzie x = 0 až 1), v ktorom boli rôzne pomery elementárneho pomletého vanádia a bóru, aby sa vytvorili rôzne boridy vanádia s preukázanou kapacitou až 2,1 kAh/kg (do 0,4 V). Štúdia charakterizovali zmiznutie vanádu, pretože vznikol VB. Porovnanie makroskopického a nanoskopického VB₂ je znázornené na Obr. 21, pričom Coulombická účinnosť je percentuálny podiel nameranej kapacity v porovnaní s teoretickou anódovou kapacitou VB₂ (vybíjanie prebehlo pri konštantnom zaťažení 3000 Ω). (35)

Samovybíjanie je veľmi dôležitý parameter pre praktickú prevádzku akumulátora a podobne ako Zn anódy, anóda VB₂ môže reagovať s elektrolytom pod potenciálom nezaťaženej batérie. V batériách Zn-vzduch sa straty samovybíjaním až donedávna zmierňovali pridaním niekoľkých percent oxidu ortuťnatého. V poslednej dobe boli

ortuťové aditíva nahradené zlúčeninami, ako je kyselina polyakrylová a iné stratégie na zmiernenie strát. Predchádzajúce úsilie o stabilizáciu VB_2 zahŕňalo použitie zvrchovanej vrstvy zirkónia, aby sa zabránilo korózii povrchu boridu a zároveň sa umožnil prenos náboja počas procesu anodického vypúšťania. Použitím zirkónovej vrstvy k makroskopickému VB_2 sa dokázali zmierniť straty. Nepotiahnutá alkalická anóda VB_2 uložená pri 45°C počas jedného týždňa stratí 10 % svojej pôvodnej kapacity nabíjania, avšak pri použití 1 % ZrO_2 povlaku sa zachová 100 % kapacity anódy. (36)



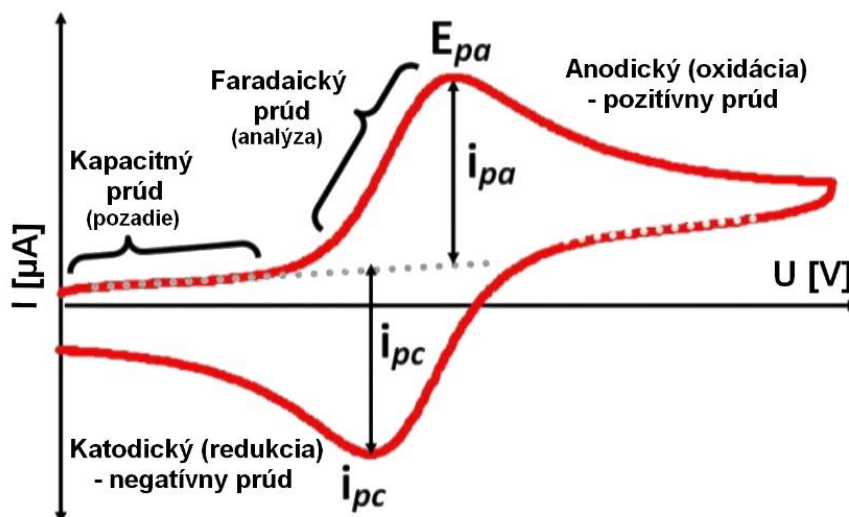
Obr. 21 – Porovnanie VB_2 článkov obsahujúcich makroskopickú alebo nanoskopickú VB_2 s kapacitou 5 mAh (36)

Makroskopický VB_2 nevykazuje prítomnosť VB_2 na povrchu (skôr oxidy), naproti tomu nanoskopické VB_2 vykazuje prítomnosť v povrchovej oblasti. Povrchové oxidy na makroskopickom VB_2 môžu mať za následok dodatočnú odporovú vrstvu a toto pozorovanie sa javí ako v súlade s nižším napätím a kapacitou pozorovanou s týmito anódovými materiálmi. Coulombická účinnosť VB_2 je vysoká, ale klesá so zvyšujúcou sa hustotou prúdu. Predchádzajúce zlepšenie zachovania vysokej efektívnosti sa riešilo pomocou zirkónového potaľu, v súčasnosti sa skúmajú prídavné látky v roztoku, ktoré zlepšujú vodivú maticu zberača prúdu na zvýšenie Coulombickej účinnosti a udržanie vysokej stability pre batériu. Tiež sa skúmajú roztavené elektrolyty na prechod batérie VB_2 -vzduch z primárnej na nabíjateľnú. (36)

5 POUŽITÉ METÓDY MERANIA

5.1 Cyklická voltametria (CV)

Cyklická voltametria patrí medzi metódy elektródovej kinetiky (zmeny napätia sa prejavujú na veľkosti prúdu elektrónov medzi elektródou a roztokom), pri ktorej prechádza analyzovanou sústavou elektrický prúd. Pri CV sa skúma roztok, ktorý je vystavený potenciálu vloženému na elektródy nasledovným spôsobom: potenciál je lineárne zvyšovaný od počiatočného (angl. initial) k zlomovému (angl. vertex) potenciálu a od dopredného (angl. forward) je následne znižovaný ku konečnému (angl. final) potenciálu. Počiatočný potenciál je spravidla zhodný s konečným potenciálom, dopredný a spätný sken tvoria jeden cyklus. Podľa potreby sa realizuje väčší počet cyklov na spresnenie výsledkov. Rýchlosť, s akou sa potenciál mení (angl. scan rate), určuje časové okno experimentu. Výsledkom CV je závislosť prúdu prechádzajúceho sústavou na vloženom napätí, t.j. voltamogram - Obr. 22. (37) (38)



Obr. 22 – Znázornenie priebehu cyklickej voltametrie (39)

Vzťah medzi zložením roztoku a správaním elektródy popisuje Nernstova-Petersonova rovnica. Táto rovnica definuje vzťah medzi potenciálom kovovej elektródy a aktivitou jej iónov v roztoku na jej povrchu. Bola odvodená W. H. Nerstom a Kurtom Petersonom z úvahy o ustálení dynamickej rovnováhy v elektródovom deji. Elektróda ponorená do roztoku elektroaktívnej látky s aktivitami oxidovanej a redukovanej formy nadobúda bez dodávania práce z okolia rovnovážny potenciál. Zmena pomeru koncentrácií oxidovanej a redukovanej formy podľa tejto rovnice, má za následok zmenu rovnovážneho redukčného potenciálu elektródy. Elektróda odoberá alebo dodáva časticiam v roztoku elektróny. Pozorovaný elektrický prúd je pri oxidácii anodický a pri redukcii katodický. (38)

Moderné prístroje pre meranie CV používajú trojelektrodové zapojenie. V obvode je pracovná elektróda, na ktorej prebieha analyzovaná reakcia, referenčná elektróda, voči ktorej sa meria potenciál pracovnej elektródy a pomocná elektróda, cez ktorú

preteká prúd požadovaný na pracovnej elektróde, aby sa jej potenciál udržal na očakávanej hodnote. (37) (38)

5.2 Galvanostatické cyklovanie

Počas galvanostatického cyklu batérií sa nabíjací a vybíjací prúd často vyjadruje ako rýchlosť C , vypočítaná z kapacity batérie. C je miera rýchlosti, pri ktorej je batéria nabitá alebo vybitá relatívne k jej maximálnej kapacite. Napríklad rýchlosť $1 C$ znamená, že potrebný prúd sa aplikuje alebo odčerpáva z akumulátora, aby sa úplne nabila alebo vyprázdnila za jednu hodinu. Rovnako sa využívajú násobky rýchlosti $1 C$. Pri výskume batérie je bežné používať $0,1 C$, čo predstavuje nabitie a vybitie batérie za desať hodín. Keďže kapacita je vyjadrená v ampéroch za hodinu, výpočet prúdu potrebného na nabitie alebo vybitie batérie je priamočiary (angl. straightforward). (40)

V tomto experimente bola batéria cyklovaná pri $0,2 C$ (päť hodín), $0,5 C$ (dve hodiny), $1 C$ (1 hodinu) a $2 C$ (30 minút). Galvanostatický náboj a výboj sa vykonali v potenciálnom rozmedzí od $1,8 V$ do $2,8 V$.

5.3 Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)

EIS predstavuje výkonný nástroj na (41):

- na skúmanie mechanizmov elektrochemických reakcií
- na meranie dielektrických a transportných vlastností materiálov
- na skúmanie vlastností poréznych elektród
- na skúmanie pasívnych povrchov

Pohon tejto techniky vychádza z faktu, že (41):

- je to lineárna technika a výsledky sú interpretované v zmysle teórie lineárnych systémov
- ak sa meria z nekonečného frekvenčného rozsahu, impedancia prináša všetky informácie vďaka technike lineárneho systému elektrickej odozvy s vysokou experimentálnou účinnosťou
- validácia údajov je pomerne jednoduchá pomocou integrálnych transformačných techník, ktoré sú nezávislé na fyzikálnych procesoch

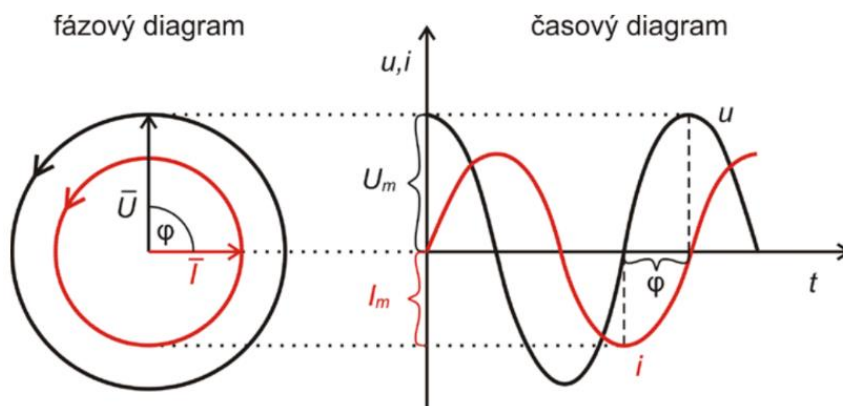
Avšak interpretácia dát EIS vyžaduje vysokú úroveň matematických zručností.

Meranie elektrochemickej impedancie (41):

- použitie potenciálu striedavého prúdu v elektrochemickom článku
- meranie prúdu cez článok
- analýza cez Fouriérove série

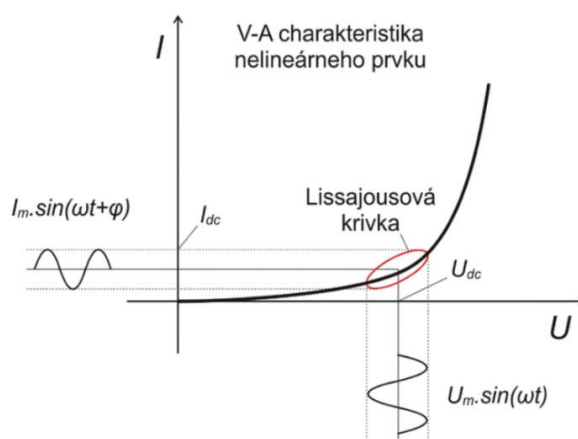
Reálna situácia správania rezistora býva odlišná od charakteristík ideálneho rezistora (veľkosť odporu je nezávislý od frekvencie a striedavý prúd a napätie na

rezistore sú vo fáze), takže obvodové prvky sa vyznačujú komplexnejšími vlastnosťami. Pojem impedancia sa zavádza na získanie komplexnejšej informácie o skúmanom prvku. Impedancia (podobne ako odpor) je vlastnosť elektrického prvku (alebo obvodu), ktorá predstavuje obmedzenie veľkosti prúdu pri danom napätí. Od odporu ju odlišná z dôvodu, že ju neobmedzujú charakteristiky ideálneho rezistoru. (42)



Obr. 23 – Sínusová prúdová odozva lineárneho prvku (42)

Meranie elektrickej impedancie je vo všeobecnosti aplikácia striedavého napätia na skúmaný prvok a následné meranie prúdovej odozvy. V prípade predpokladu aplikácie sínusového harmonického signálu bude odozva prvku na takéto vybudenie striedavý prúdový signál. Štandardne je impedancia (Z) meraná prostredníctvom striedavého signálu s malou amplitúdou. Týmto spôsobom sa zaručuje, že odozva skúmaného elementu bude „pseudo“ lineárna. U lineárnych (pseudo) systémov predstavuje sínusoida rovnakej frekvencie (fázovo posunutá) prúdovú odozvu na budiaci napäťový striedavý signál. Obr. 23 znázorňuje túto prúdovú odozvu. (42)



Obr. 24 – Nelineárny systém a jeho odpoveď na excitačný signál (42)

Impedancia sa vyjadruje pomocou jej veľkosti a fázového posunu. Elipsovité uzavreté krivky, ktorá je v praxi známa ako „Lissajusový obrazec“, predstavuje odpoveď systému pri zakreslení aplikovaného sínusového signálu na x-ovú os a prúdovú odozvu na y-ovú os súradnicového systému. Táto situácia je znázornená na Obr. 24. Jednou z techník impedančnej spektroskopie (vyšetrovanie odozvy systému) predstavuje analýza týchto Lissajusových obrazcov (osciloskopické meranie). (42)

6 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

6.1 Priebeh experimentu

Experimentálna časť pozostávala z:

- počiatočnej prípravy materiálu pre kladné elektródy (váženie, mletie pomocou planetárneho mlyna, disperzia pomocou guľového mlyna a následná príprava pasty),
- nanosenia materiálu na hliníkovú fóliu pomocou náterovej tyče a následného vysušenia,
- vyseknutia diskových elektród s priemerom 18 mm,
- zalisovania elektród tlakom 1,2 tony,
- zostavenia meracej cely v plne argónovom prostredí,
- samotného merania.

K príprave referenčnej vzorky bol použitý pomer - uhlík Super P (30 %), síra (60 %) a spojivo (10 %) PVDF + rozpúšťadlo NMP. K príprave ostatných vzoriek bol pomer 30 % uhlíku rozdelený medzi Super P (10 %) a prídavný uhlík (20 %). K tejto zmesi sa opäť pridávala síra (60 %) a spojivo (10 %) PVDF (polyvinylid-fluorid) + NMP (n-metyl-2-pyrrolid). Použitými prídavnými uhlíkmi boli:

- BP2000,
- Heraeus HG3,
- Porocarb LD2N fine grain,
- Heraeus HD3.

Tab. 2 – Základné údaje o použitých uhlíkových materiáloch (43)

	Super P	BP2000	HG3	LD2N	HD3
Veľkosť častíc [μm]	0,04	1000	4	0,2 - 10	0,5 - 4
Veľkosť pórov [μm]	-	0,0086	0,05 - 1	0,005 - 1 (0,02 - 0,7)*	0,06 - 1 (0,1 - 0,4)*
Surface area (BET) [m ² /g]	62	1500	57	55 - 60	529

*najväčší výskyt koncentrácie veľkosti pórov pri danom materiáli

Mletie zmesi uhlíkov a síry prebiehalo (s etylalkoholom) v planetárnom mlyne pomocou 10 guľičiek s priemerom 1 cm, pri 500 otáčkach a po dobu 30 minút. Z dôvodu, že do zmesi bol pridaný pri mletí etylalkohol, následne sa zmes dala vysušiť do sušičky (60 °C) po dobu 24 hodín. Po vysušení sa zmes opäť rozomlela v guľovom mlyne po dobu 5 min.

6.2 Príprava článku

Ako už bolo v predchádzajúcej podkapitole spomenuté, po úspešnej príprave zmesi materiálov sa pristúpilo k zhotoveniu pasty. Pasta sa namiešala v zložení 60 % síra (prášok Sigma-Aldrich $\geq 99,5\%$), 30 % uhlík (Super P carbon black + prídavný uhlík) a 10 % spojivo (PVDF + NMP).

Postup prípravy elektródy bol nasledovný:

1. Príprava pasty pozostávala z:
 - rozpustenia spojiva PVDF v NMP \rightarrow miešanie 30 min (700 otáčok),
 - pridania zmesi síry a uhlíkov \rightarrow miešanie 24 hod (700 otáčok).
2. Nanesenie výslednej pasty na hliníkovú fóliu pomocou náterovej tyče, ktorá vytvorila vrstvu o výške 200 μm .
3. Vysušenie výsledného produktu v peci po dobu 24 hod pri teplote 60 $^{\circ}\text{C}$.
4. Vyseknutie elektródy kovovým výsečníkom o priemere 18 mm.
5. Zalisovanie elektródy s použitím lisovacieho tlaku 1,2 t.

Elektródy boli po zalisovaní vložené do štandardného prípravku El-Cell $^{\circ}$. Zostavenie meracej cely prebehlo v argónovom boxe. Záporná elektróda predstavovala lítium. Použitý separátor bol tvorený sklenenou tkaninou. Do meracej cely sa aplikoval elektrolyt v zložení 0,25 mol/l LiNO_3 , 0,75 mol/l LiTFSI (DME:DOL v pomere 2:1 \rightarrow DME - 1,2-Dimethoxyethane, DOL - 1,3-dioxolane, LiNO_3 – dusičnan lítny, LiTFSI – Lithium bistrifluoromethylsulfonyl imide). Zlúčenina LiNO_3 vytvára ochrannú vrstvu, v prípade tohto experimentu bola ochranná vrstva vytvorená pri 1,6 V. Aby sme zabezpečili ochranu hliníkového kolektoru, merania ďalej pokračovali v potenciálovom okne do 1,8 V.

6.3 Postup merania

Zložená elektrochemická meracia cela El-Cell $^{\circ}$ bola napojená na PC a meranie bolo zaistené programom EC-Lab $^{\circ}$. Potenciálové okno pri cyklickej voltametrii bolo nastavené v rozmedzí 1,8 – 3,0 V. Zvolili sme vhodnú skenovaciu rýchlosť 0,1 mV/s, pri ktorej prebehli 4 cykly CV.

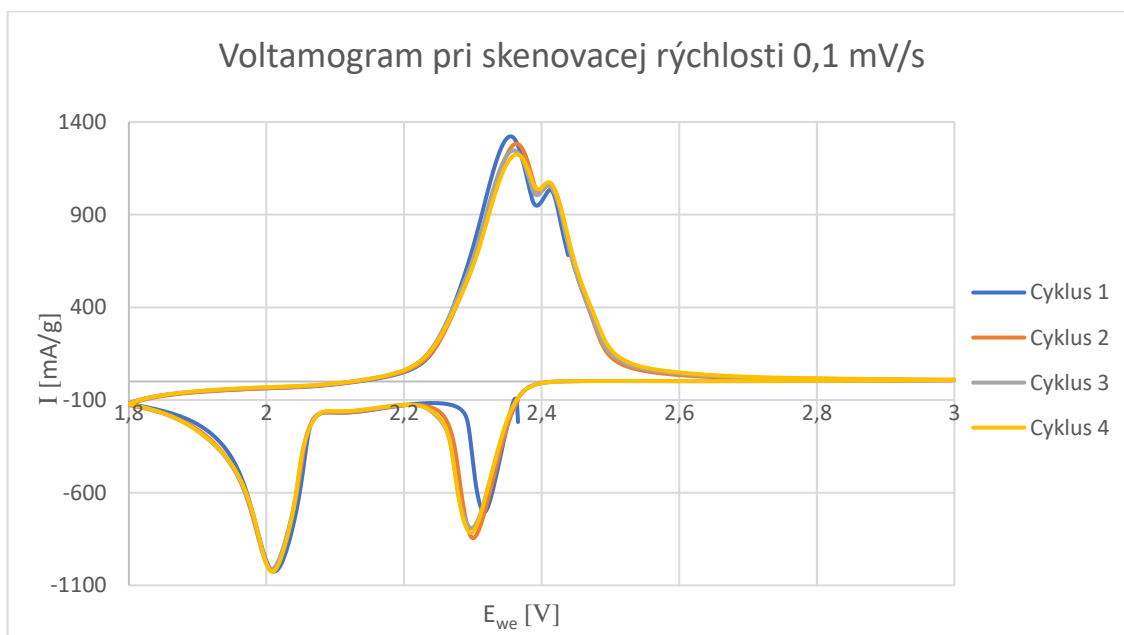
V ďalšom kroku merania boli spravené dva vybíjacie cykly. Potenciálové okno bolo nastavené v rozmedzí 1,6 – 2,8 V. Nabíjací/vybíjací prúd bol nastavený na 0,1 C za predpokladu, že teoretická kapacita pre dané rozmedzie aktívneho materiálu je 1200 mAh/g. Výsledné kapacity z cyklov boli použité na prepočet nabíjajúcich/vybíjajúcich prúdov pre následné galvanostatické cyklovanie.

S využitím kapacity z druhého cyklu bola prepočítaná veľkosť prúdu, ktorý bol nastavený na 0,2 C. Potenciálové okno pri galvanostatickom cyklovaní bolo nastavené v rozmedzí 1,8 – 2,8 V. Počiatočné galvanostatické cyklovanie prebehlo pri nabíjacom/vybíjacom prúde 0,2 C po 20 cyklov. V ďalšom kroku bol prúd zvyšovaný 0,5 C \rightarrow 1 C \rightarrow 2 C, kde pri každej hodnote prúdu prebehlo 5 cyklov. Následne prebehlo znižovanie hodnôt prúdu na 1 C a 0,5 C po 5 cyklov a 0,2 C po 10 cyklov.

6.4 Výsledky meraní

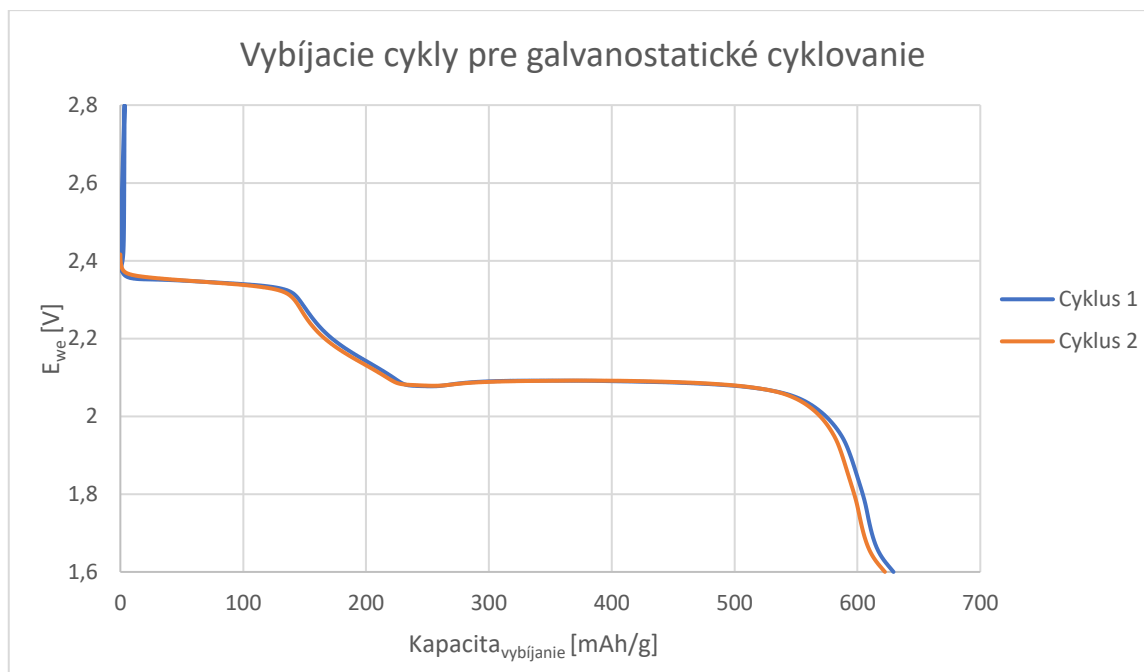
6.4.1 Referenčná vzorka: S + Super P

Na Graf 1 môžeme vidieť cyklickú voltametriu pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s. Táto rýchlosť bola zvolená z dôvodu pomalého a teda podrobného vykreslenia celého priebehu. Potenciálové okno pri CV bolo zvolené 1,8 – 3 V, kde vidíme, že už od približne 2,7 V neprebíha žiaden dej (z tohto dôvodu sa v ďalších meraniach zvolilo potenciálové okno od 2,8 V). Jednotlivé cykly CV sa prekrývajú, čo naznačuje stabilitu elektródy. V anodickej časti (horná časť) vidíme dvojitý pík, ktorý je typický pre akumulátory Li-S. Maximálny prúd v tejto časti je 1322 mA/g (2,35 V) a druhý maximálny prúd je 1069 mA/g (2,41 V). Spodná katodická časť obsahuje dva píky, kde elektróda vydávala svoju energiu. Tieto píky zodpovedajú v Graf 2 jednotlivým platám. Prvý pík v katodickej časti je užší (zodpovedá prvému kratšiemu platu v Graf 2) a jeho maximálna hodnota prúdu je -815 mA/g pri potenciáli 2,29 V. Druhý širší pík v katodickej časti zodpovedá v Graf 2 druhému dlhšiemu platu a jeho maximálna hodnota prúdu je 1024 mA/g pri potenciáli 2,01 V. Môžeme vidieť, že pri zvolenej rýchlosti skenovania 0,1 mV/s boli vykreslené všetky cykly dostatočne.



Graf 1 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s

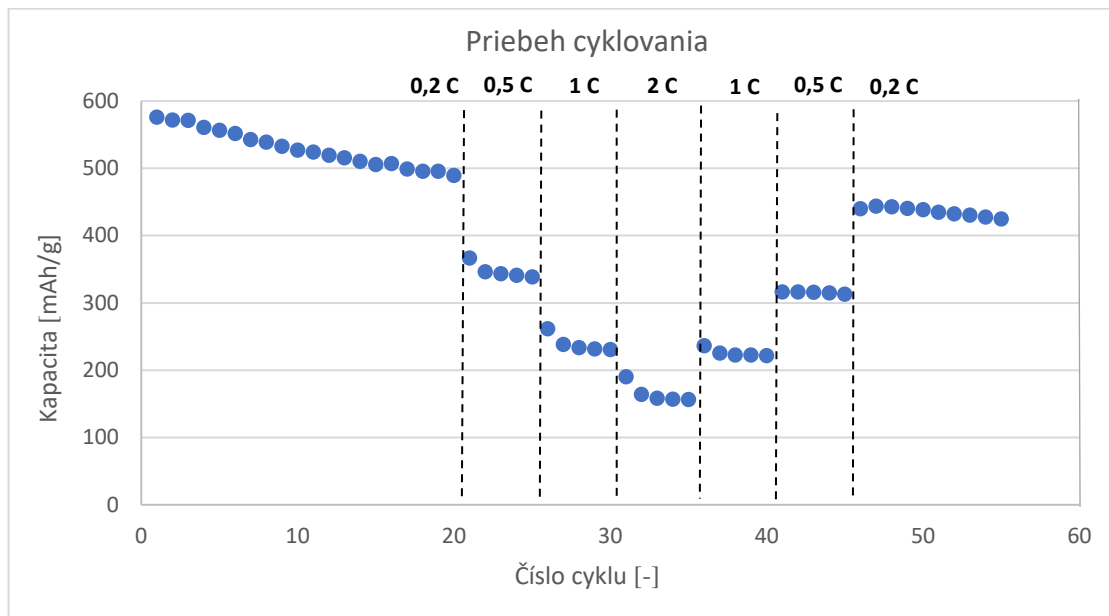
Na Graf 2 vidíme dva vybíjacie cykly galvanostatického cyklovania. Potenciálové rozmedzie galvanostatického cyklovania je od 2,8 V (zvolené po predchádzajúcej CV) do 1,6 V (vytvorenie ochrannnej vrstvy na lítiovej anóde). Oba cykly sa prekrývajú, čo značí stabilitu elektródy a dosiahli podobné hodnoty maximálnych kapacít – 622,3 mAh/g a 629,3 mAh/g. Na priebehoch môžeme vidieť 2 platá, ktoré ako už bolo spomenuté, zodpovedajú píkom v CV. Prvé kratšie plato v potenciálovom rozmedzí 2,36 – 2,30 V zodpovedá užšiemu píku v CV. Druhé dlhšie plato zodpovedá druhému píku v CV pri potenciáli 2 V.



Graf 2 – Graf vybíjajících cyklov galvanostatického cyklování vzorku S + Super P

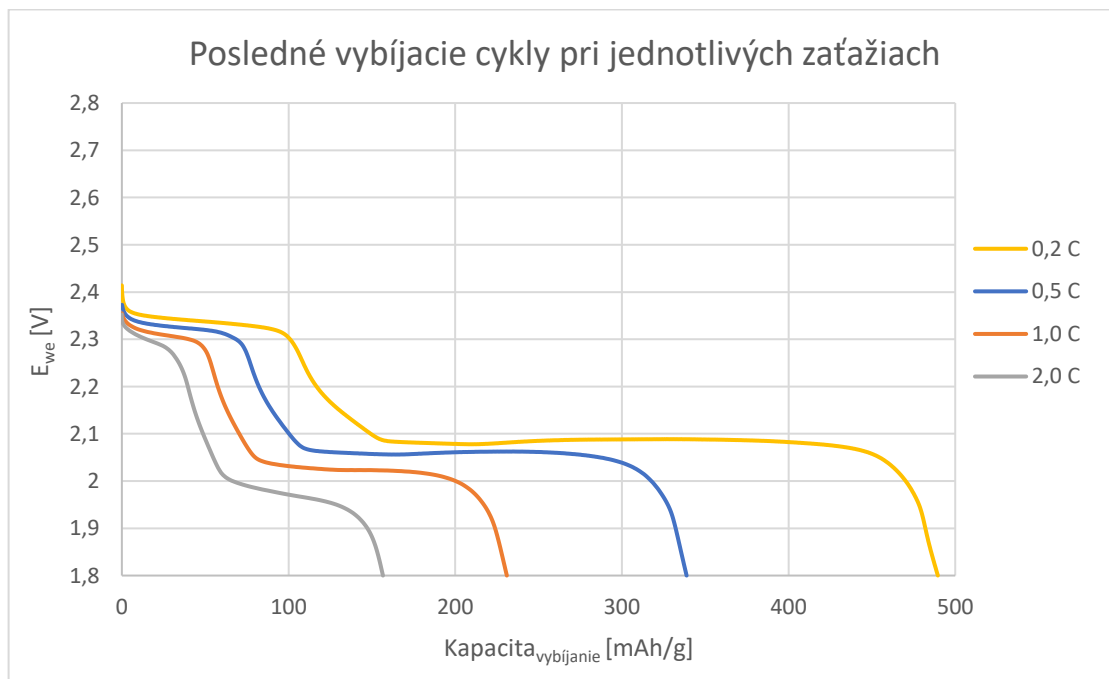
Graf 3 znázorňuje priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažiach, kde bolo zrealizovaných 55 cyklov. Cyklovanie sa začalo pri 0,2 C po 20 cykloch, kde vidíme výraznú strmosť priebehu. Maximálna počiatková kapacita v prvom cykle bola 576,5 mAh/g, ktorá po 20 cykloch klesla na hodnotu 489,5 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles celkovej kapacity o 15,1 %. Pri ďalšom kroku sa cyklovalo 5 cyklami pri záťaži 0,5 C. Počiatková hodnota kapacity pri prvom cykle bola 366,7 mAh/g a cyklovanie bolo ukončené pri hodnote 338,8 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 36,4 %. Následne sa cyklovalo pri záťaži 1 C. Počiatková kapacita bola 260,0 mAh/g a po poslednom cykle 231,0 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 54,7 %. Posledné zvyšovanie záťaže v cyklovaní predstavovalo 2 C. Môžeme vidieť, že kapacita nám klesla naozaj na nízke hodnoty. Maximálna hodnota kapacity pri tejto záťaži bola 190,6 mAh/g a minimálna 156,6 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 72,8 %. Nasledovalo opakované znižovanie záťaže, kde môžeme ako prvé na grafe vidieť 1 C. Cyklovanie začína dokonca na vyššej hodnote kapacity (236,4 mAh/g) ako v predchádzajúcom cykle 1 C skončilo. Z tohto vyplýva, že článok nebol záťažou 2 C poškodený. Z maximálnej hodnoty pri tomto cyklovaní kapacity po 5 cykloch klesla na hodnotu 221,9 mAh/g. V ďalšom kroku sa znížila záťaž na 0,5 C a počiatková hodnota kapacity bola o niečo nižšia (316,0 mAh/g) ako v predchádzajúcom 0,5 C cyklovaní. Môžeme pozorovať ustálenie kapacity pri tejto záťaži, kde po poslednom piatom cykle kapacita klesla na hodnotu 313,2 mAh/g. Posledné cyklovanie prebiehalo opäť na hodnote 0,2 C. Znovu pozorujeme ustálenie kapacity (článku). Počiatková hodnota kapacity 440 mAh/g je o 49,5 mAh/g nižšia ako hodnota pri ukončení prvého cyklovania 0,2 C. Konečná hodnota kapacity po všetkých cykloch je 424,8 mAh/g. Ak porovnáme počiatkovú hodnotu kapacity pri prvom cykle (576,5 mAh/g) a záverečnú hodnotu po 55 cykloch (424,8 mAh/g), pozorujeme celkový pokles kapacity o 151,7 mAh/g, čo predstavuje 26,3 % pokles z celkovej kapacity článku.

Môžeme vyvodit', že článok dobre pracuje pri nižších zát'aziach a aj pri maximálnej neklesá až na úplne minimum, teda je čiastočne schopný podať malý výkon aj pri krátkej regenerácii.



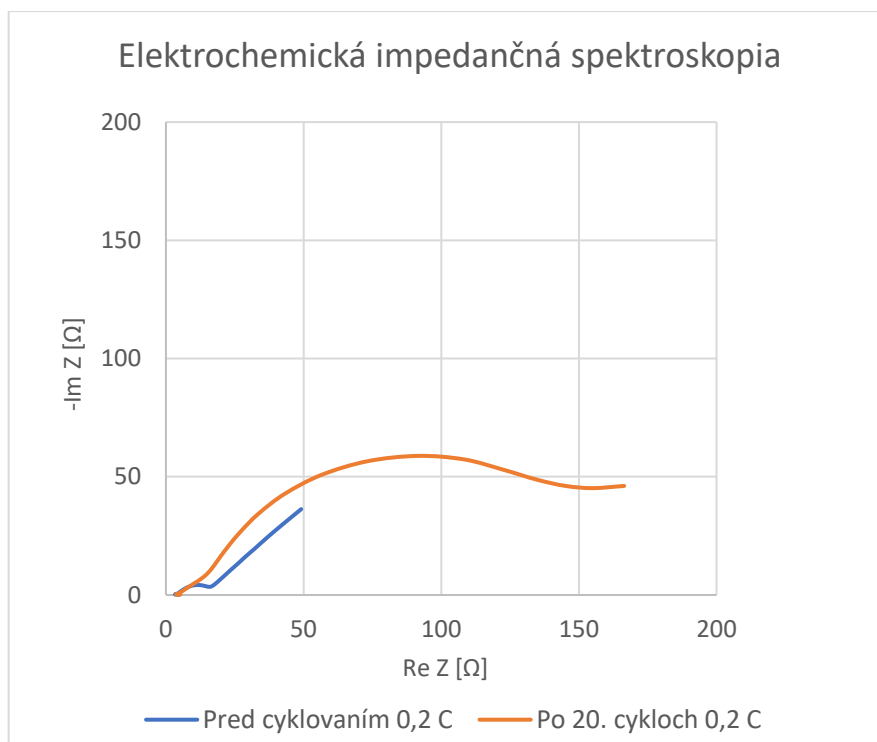
Graf 3 - Priebeh cyklovania pri jednotlivých zát'aziach vzorku S + Super P

Na Graf 4 vidíme posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých zát'aziach. V grafe pozorujeme pokles kapacity aj pokles potenciálu. Potenciálové rozmedzie bolo zvolené 1,8 – 2,8 V. Maximálne dosiahnuté kapacity pri jednotlivých zát'aziach: 0,2 C – 490 mAh/g; 0,5 C – 338 mAh/g; 1 C – 231 mAh/g; 2 C – 157 mAh/g. Jednotlivé cykly sa neprekrývajú z dôvodu poklesu kapacity aj potenciálu.



Graf 4 – Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých zát'aziach vzorku S + Super P

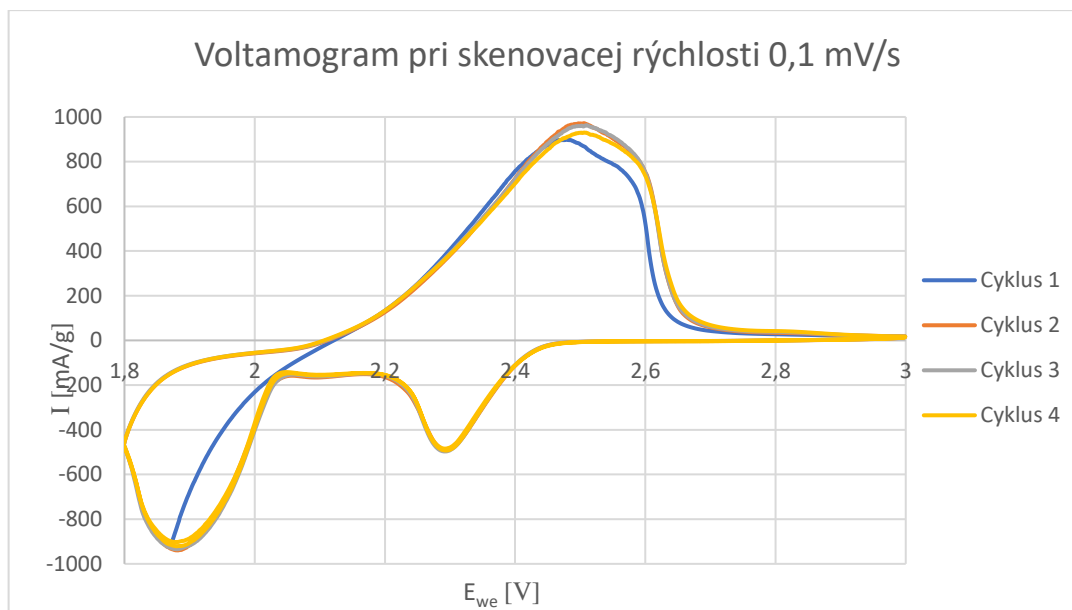
Elektrochemickou impedančnou spektroskopiou boli zhotovené výsledky, ktoré sú zobrazené na Graf 5. Porovnávame impedanciu pred a po 20-tich cykloch pri záťaži 0,2 C. Môžeme vidieť, že odpor sa po cyklovaní zvýšil, takže vodivosť elektródy sa o niečo zmenšila. So zvýšeným odporom súvisí aj pokles kapacity a nedostatočné zvodivenie síry uhlíkom Super P. Taktiež dochádzalo k zhoršeniu kontaktu s kolektorom, čo práve viedlo k zvýšeniu odporu. Tento druh uhlíku na rozdiel od ostatných nemá póry, v ktorých by sa síra mohla zadržať a tým zabrániť migrácii polysulfidov.



Graf 5 - Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P

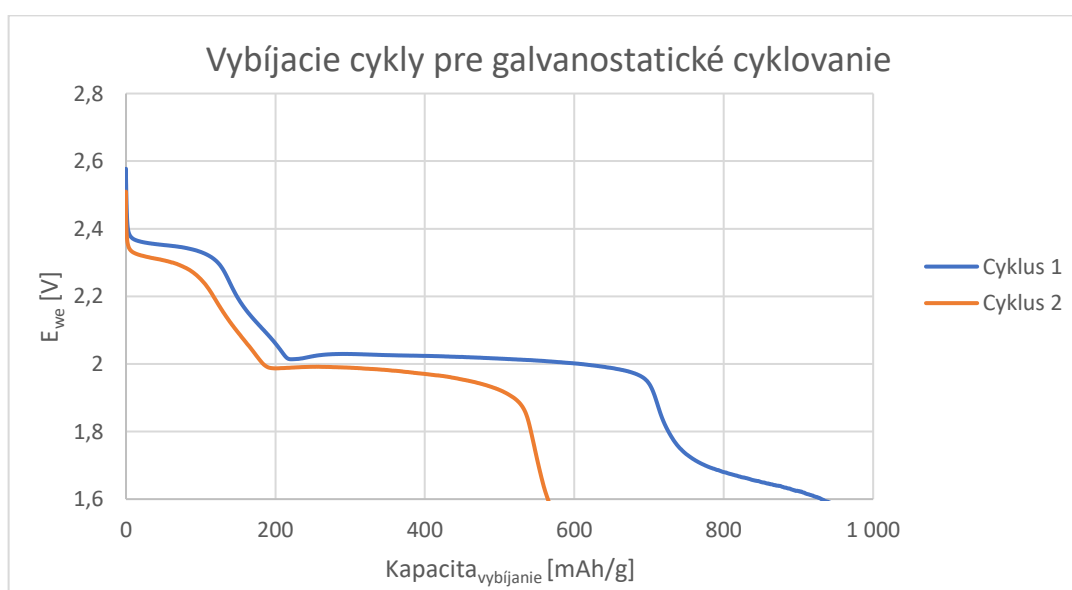
6.4.2 Vzorka č. 1: S + Super P + BP2000

Na Graf 6 môžeme vidieť cyklickú voltametriu pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s. Potenciálové okno bolo opäť zvolené 1,8 – 3 V (pre ďalšie merania sa zvolilo potenciálové okno od 2,8 V). Jednotlivé cykly CV sa skoro všetky prekrývajú, čo naznačuje stabilitu elektródy. V anodickej časti (horná časť) vidíme nepatrný dvojité pík, no z dôvodu neostrosti píkov môžeme usúdiť vyšší vnútorný odpor. Maximálny prúd v tejto časti je 963,3 mA/g pri potenciáli 2,5 V. Spodná katodická časť obsahuje dva píky, kde elektróda vydávala svoju energiu. Tieto píky približne zodpovedajú v Graf 7 jednotlivým platám. Prvý pík v katodickej časti je menší (zodpovedá prvému kratšiemu platu v Graf 7) a jeho maximálna hodnota prúdu je -484,3 mA/g pri potenciáli 2,3 V. Druhý väčší pík v katodickej časti zodpovedá v Graf 7 druhému dlhšiemu platu a jeho maximálna hodnota prúdu je -920,5 mA/g pri potenciáli 1,9 V. Môžeme vidieť, že pri zvolenej rýchlosti skenovania 0,1 mV/s neboli vykreslené všetky píky, čo súvisí s vyšším vnútorným odporom, kvôli ktorému elektróda nie je schopná dostatočne reagovať.



Graf 6 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + BP2000 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s

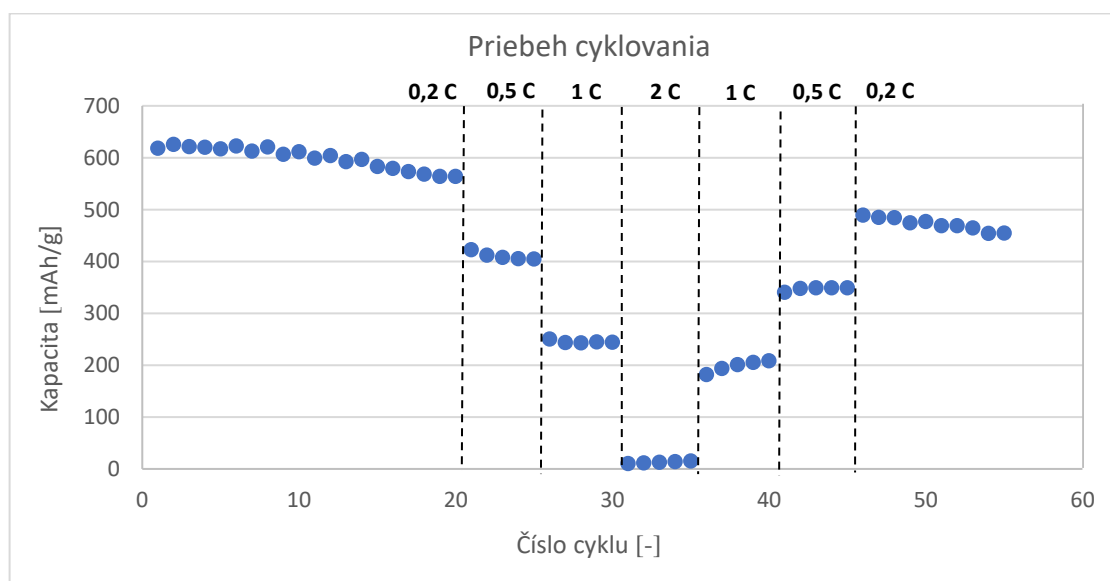
Na Graf 7 vidíme dva vybíjacie cykly galvanostatického cyklovania. Potenciálové rozmedzie galvanostatického cyklovania je od 2,8 V (zvolené po predchádzajúcej CV) do 1,6 V. Oba cykly sa neprekrývajú, čo aj zodpovedá ich rozdielnym dosiahnutým maximálnym kapacitám - 564,0 mAh/g a 930,6 mAh/g. Potenciál plata je teda posunutý smerom dolu, čo naznačuje pokles kapacity aj potenciálu. Na priebehoch môžeme vidieť 2 platá, ktoré ako už bolo spomenuté, približne zodpovedajú píkum v CV. Prvé kratšie plato pre cyklus 1 sa nachádza v potenciálovom rozmedzí 2,37 – 2,30 V a pre cyklus 2 v rozmedzí 2,32 – 2,25 V. Obe prvé platá sa zhodujú s prvým menším píkum v CV (Graf 6). Druhé dlhšie plato pre cyklus 1 sa nachádza pri potenciáli 1,90 V a pre cyklus 2 v rozmedzí 1,90 – 1,85 V. Obe druhé platá zodpovedajú potenciálu väčšieho píku v CV (Graf 6).



Graf 7 – Graf vybíjacích cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + BP2000

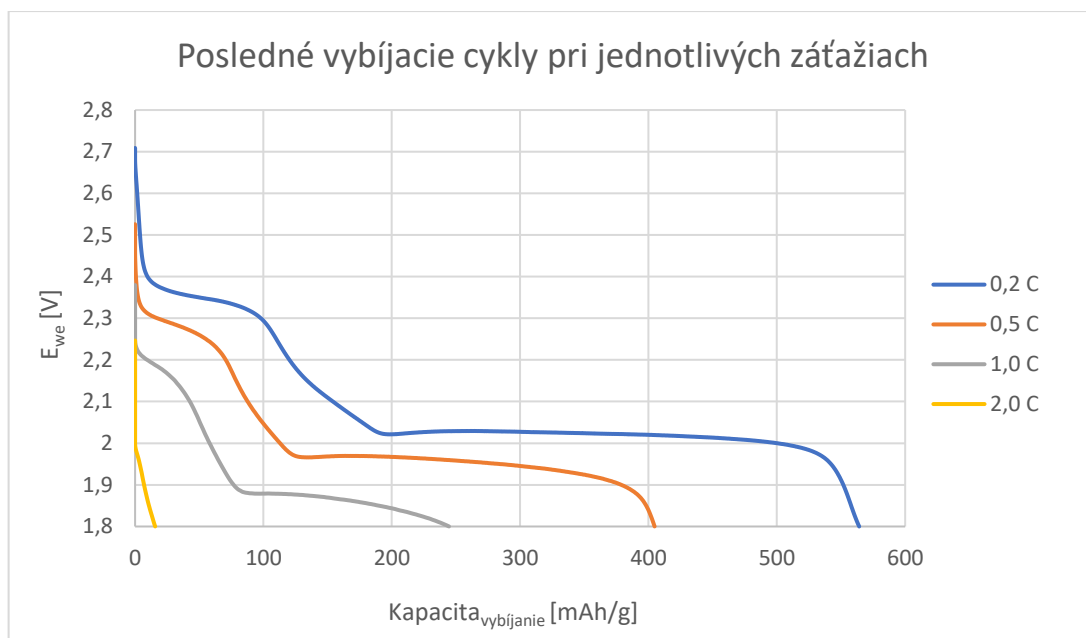
Graf 8 znázorňuje priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažach. Cyklovanie sa začalo pri 0,2 C po 20 cykloch, kde pokles kapacity je málo výrazný, takže môžeme usúdiť stabilizáciu článku. Maximálna počiatočná kapacita v prvom cykle bola 618,2 mAh/g, ktorá po 20 cykloch klesla na hodnotu 564,2 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles celkovej kapacity o 8,7 %. Pri ďalšom kroku sa cyklovalo 5 cyklami pri záťaži 0,5 C. Počiatočná hodnota kapacity pri prvom cykle bola 422,5 mAh/g a cyklovanie bolo ukončené pri hodnote 404,7 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 34,5 %. Následne sa cyklovalo pri záťaži 1 C, kde opäť prebehlo 5 cyklov. Počiatočná kapacita bola 250,7 mAh/g a po poslednom cykle 244,5 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 60,4 %. Posledné zvyšovanie záťaže v cyklovaní predstavovalo 5 cyklov pri 2 C. Môžeme vidieť, že kapacita nám klesla na veľmi nízke hodnoty skoro rovné nule. Počiatočná hodnota kapacity pri tejto záťaži dosiahla 10,2 mAh/g a konečná 15,6 mAh/g (hodnoty sú 10-krát nižšie ako cyklovanie 2 C pre referenčnú vzorku S + Super P). Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 98,4 %. Nasledovalo opakované znižovanie záťaže na 1 C, kde cyklovanie končí na vyššej kapacite (208,7 mAh/g) ako začínalo (181,9 mAh/g). V porovnaní s predchádzajúcim cyklovaním pri 1 C kapacita klesla. V ďalšom kroku sa znížila záťaž na 0,5 C, kde môžeme pozorovať ustálenie kapacity pri tejto záťaži. Výsledná kapacita po 5 cykloch (349,2 mAh/g) bola opäť zvýšená oproti počiatočnej (340,9 mAh/g), no v porovnaní s predchádzajúcim cyklovaním 0,5 C kapacita o niečo klesla. Posledné cyklovanie prebiehalo opäť na hodnote 0,2 C. Počiatočná hodnota kapacity 489,2 mAh/g je o 74,9 mAh/g nižšia ako hodnota pri ukončení prvého cyklovania 0,2 C. Konečná hodnota kapacity po všetkých cykloch je 455,1 mAh/g. Ak porovnáme počiatočnú hodnotu kapacity pri prvom cykle (618,2 mAh/g) a poslednú hodnotu po 55 cykloch (455,1 mAh/g), pozorujeme celkový pokles kapacity o 163,1 mAh/g, čo predstavuje 26,3 % pokles z celkovej kapacity článku.

Môžeme vyvodit', že článok dobre pracuje pri nižších záťažach a pri maximálnej klesá až na úplne minimum, teda nie je schopný podať vysoký výkon (súvisí s vnútorným odporom, ktorý je popisovaný pri grafe CV - Graf 6).



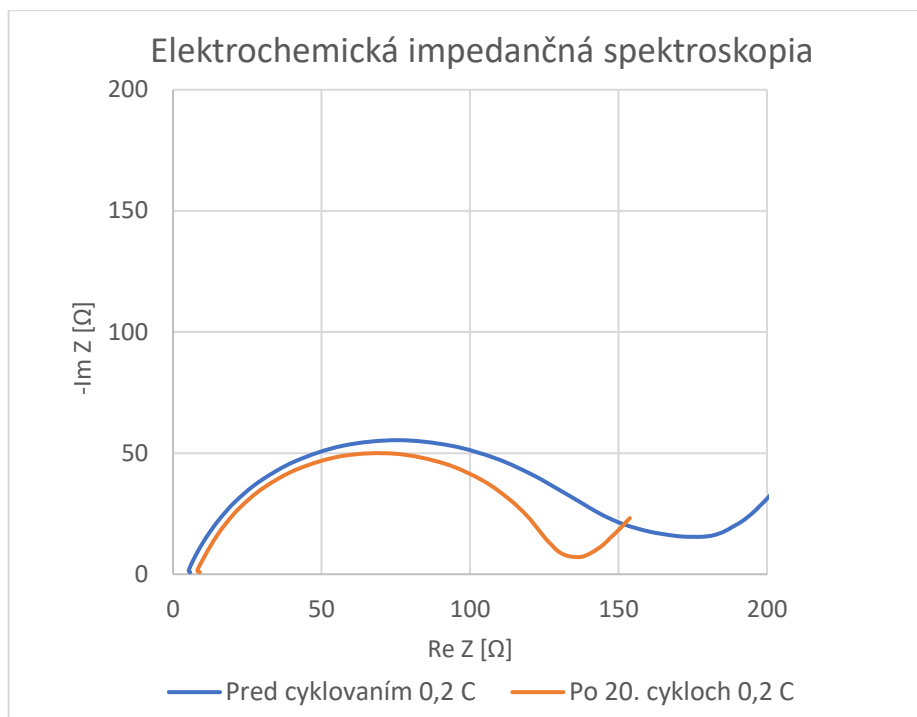
Graf 8 - Priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + BP2000

Na Graf 9 vidíme posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažach. V grafe pozorujeme výrazný pokles kapacity aj pokles potenciálu. Potenciálové rozmedzie bolo zvolené od 2,8 V do 1,8 V. Maximálne dosiahnuté kapacity pri jednotlivých záťažach: 0,2 C – 564 mAh/g; 0,5 C – 405 mAh/g; 1 C – 245 mAh/g; 2 C – 156 mAh/g. Pri záťaži 2 C nie je vykreslené plató, ktoré ostatné záťaže obsahujú, z dôvodu nízkej dosiahnutej kapacity a nedostatočnej regenerácie za krátky čas.



Graf 9 - Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + BP2000

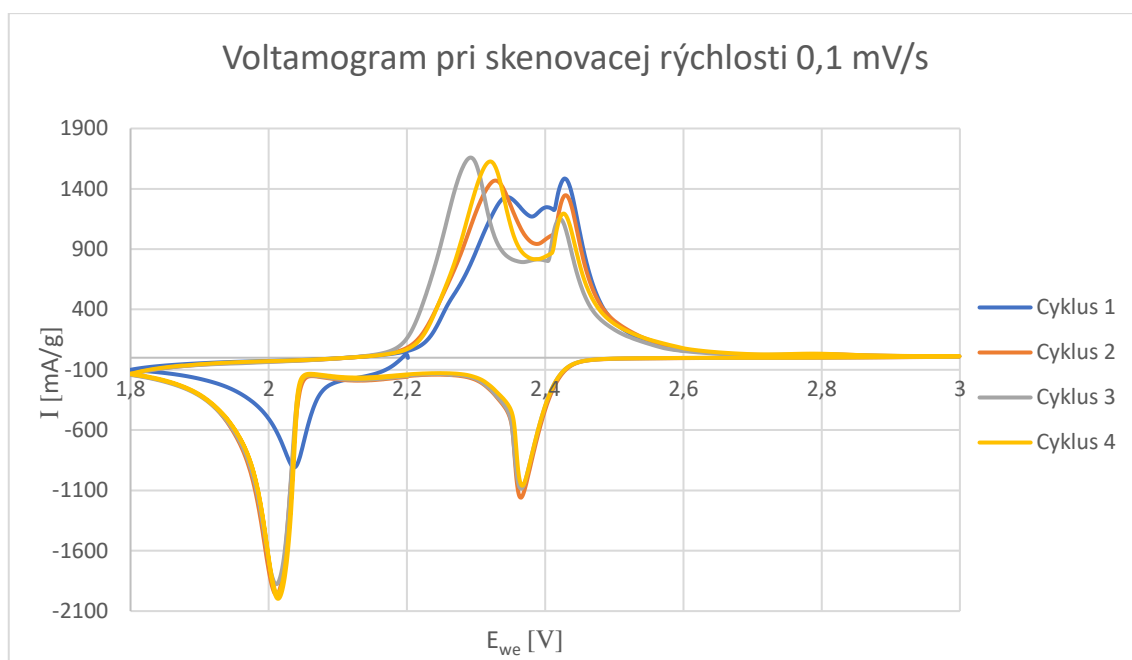
Graf 10 predstavuje znázornenie výsledkov impedančnej spektroskopie a porovnanie pred a po 20-tich cykloch pri záťaži 0,2 C. Po cyklovaní odpor R_{TC} klesol približne o 57Ω , čo pravdepodobne súviselo s vyplavením síry zo štruktúry, takže materiálová kombinácia Super P + BP2000 zvodivela síru síce úspešne, no nie dostatočne a náboj sa nestihol odvieť dostatočne rýchlo.



Graf 10 - Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + BP2000

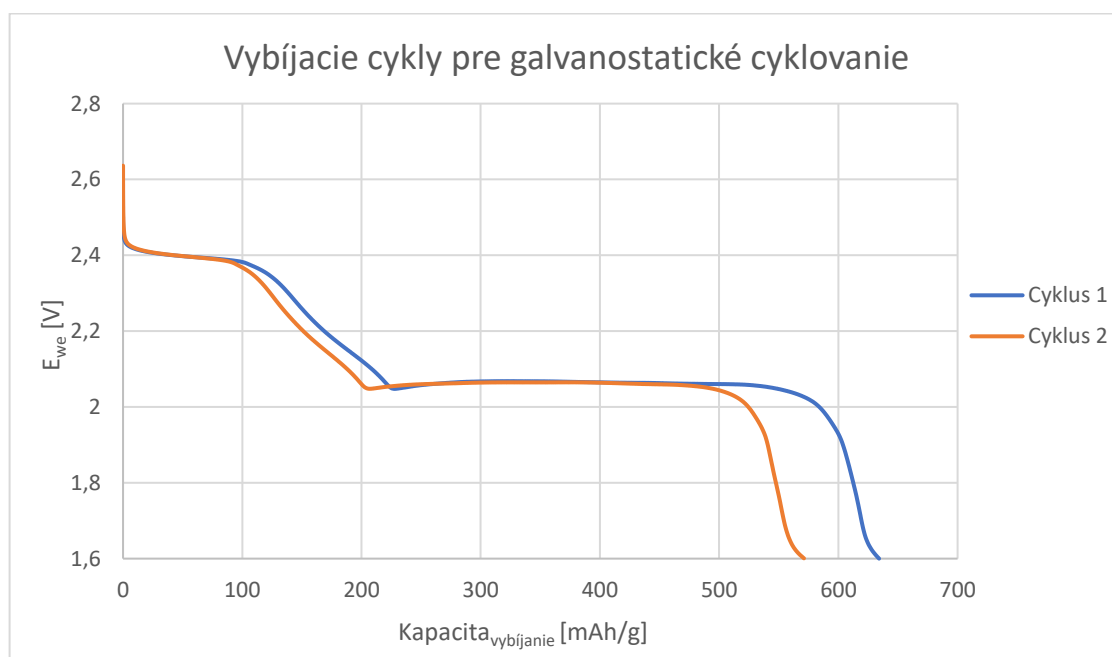
6.4.3 Vzorka č. 2: S + Super P + HG3 (meranie č. 1)

Pri analýze materiálu HG3 boli zrealizované 2 merania. Na Graf 11 môžeme vidieť cyklickú voltametriu prvého merania pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s. Táto rýchlosť bola zvolená z dôvodu pomalého a teda podrobného vykreslenia celého priebehu. Potenciálové okno pri CV bolo zvolené 1,8 – 3 V, kde vidíme, že už od približne 2,7 V neprebíha žiaden dej (z tohto dôvodu sa v ďalších meraniach zvolilo potenciálové okno od 2,8 V). V anodickej časti (horná časť) vidíme dvojité píky, ktorý je typický pre akumulátory Li-S. Maximálny prúd v tejto časti je 1652 mA/g (2,28 V) a druhý maximálny prúd je 1484 mA/g (2,42 V). Spodná katodická časť obsahuje dva píky, kde elektróda vydávala svoju energiu. Tieto píky zodpovedajú v Graf 12 približne jednotlivým platám. Prvý pík v katodickej časti je užší (zodpovedá prvému kratšiemu platu) a jeho maximálna hodnota prúdu je -1154 mA/g pri potenciáli 2,36 V. Druhý širší pík v katodickej časti zodpovedá druhému dlhšiemu platu) má maximálnu hodnotu prúdu 1997 mA/g pri potenciáli 2,01 V. Môžeme vidieť, že cykly sa síce neprekrývajú, čo poukazuje na menšiu stabilitu elektródy v porovnaní s predchádzajúcimi vzorkami. Síce prvý zavádzajúci cyklus máva štandardne odchýlku, pri vzorke HG3 pozorujeme oproti ostatným elektródam odchýlku v cykle 1 výraznejšiu.



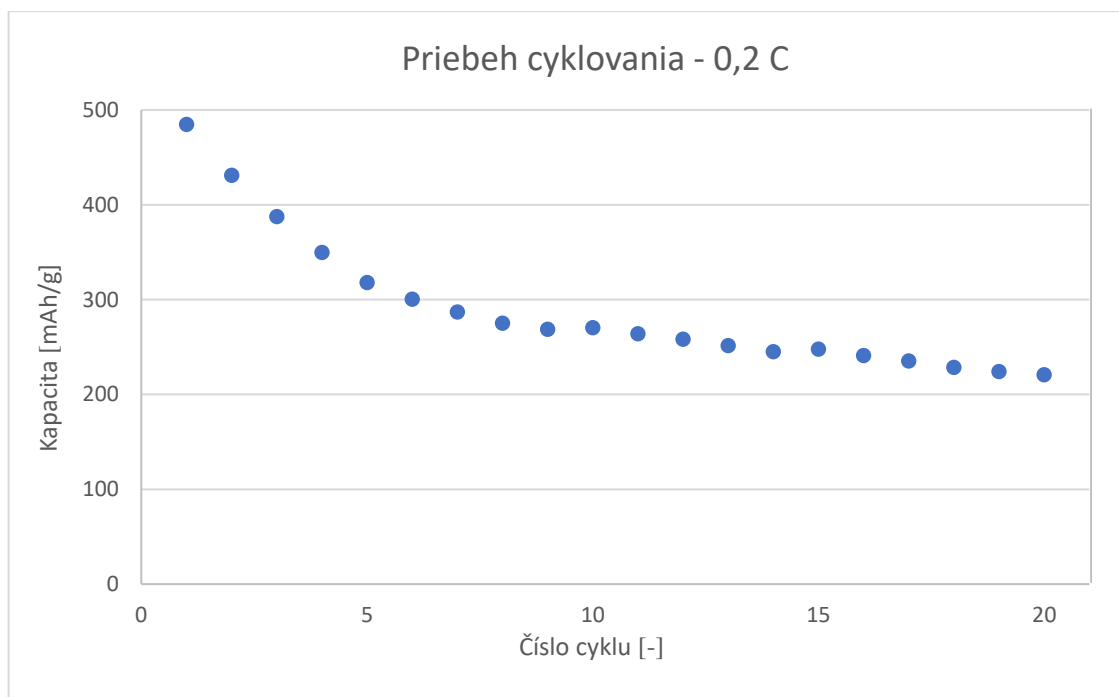
Graf 11 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + HG3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s

Na Graf 12 vidíme dva vybijacie cykly galvanostatického cyklovania. Potenciálové rozmedzie galvanostatického cyklovania je od 2,8 V (zvolené po predchádzajúcej CV) do 1,6 V (vytvorenie ochrannnej vrstvy). Oba cykly majú podobný priebeh, ale rozdielne dosiahnuté maximálne kapacity - 634 mAh/g a 571 mAh/g. Na priebehoch môžeme vidieť 2 platá, ktoré ako už bolo spomenuté, približne zodpovedajú píkum v CV. Prvé kratšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza v potenciálovom rozmedzí 2,42 – 2,37 V a zhoduje sa s menším píkum v CV (Graf 11). Druhé dlhšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza pri potenciáli 2,05 V a zodpovedá potenciálu väčšieho píku v CV (Graf 11).



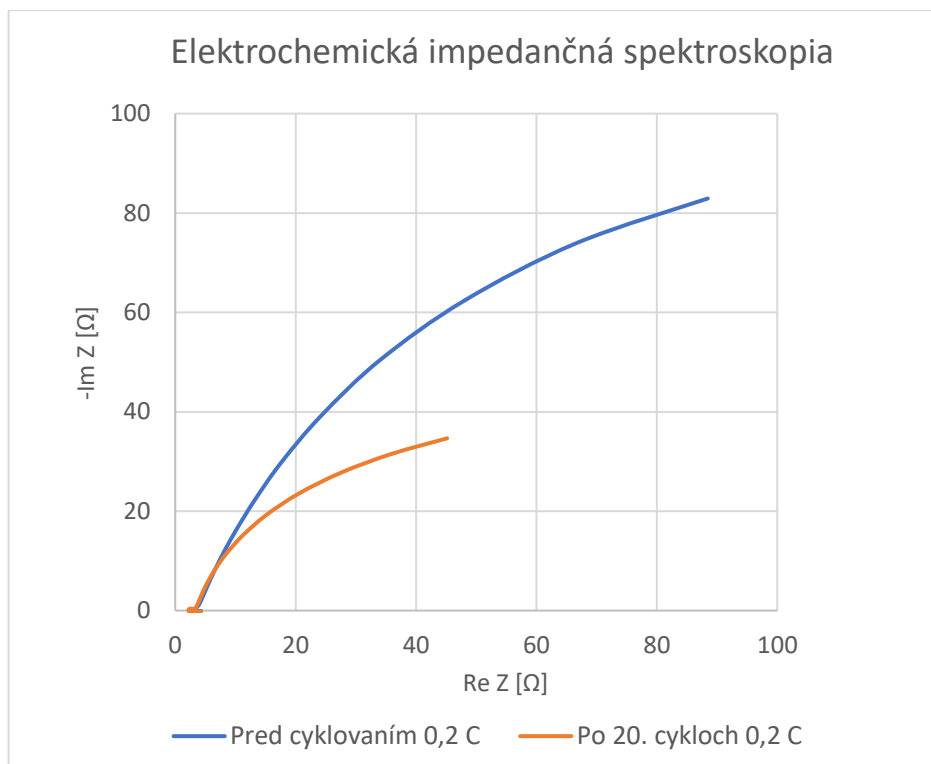
Graf 12 – Graf vybijacích cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + HG3

Pri meraní č. 1 rovnako ako aj pri meraní č. 2 materiálu HG3, bolo galvanostatické cyklovanie zrealizované len pri záťaži 0,2 C (20 cyklov). Dôvodom bol príliš veľký pokles kapacity článku, takže pokračovať s cyklovaním nemalo žiaden význam. Na Graf 13 pozorujeme pokles kapacity pri prvých 20-tich cykloch o 264 mAh/g z hodnoty 485 mAh/g na hodnotu 221 mAh/g, čo predstavuje pokles kapacity o 54,4 %. Môžeme konštatovať, že tento uhlíkový materiál vôbec nespĺňa podmienky, ktoré sú pri akumulátore Li-S vyžadované => nezvláda zachytávať polysulfidové produkty síry pri cyklovaní a tým výrazne klesá kapacita aj pri malej záťaži.



Graf 13 – Priebeh cyklovania pri záťaži 0,2 C vzorku S + Super P + HG3

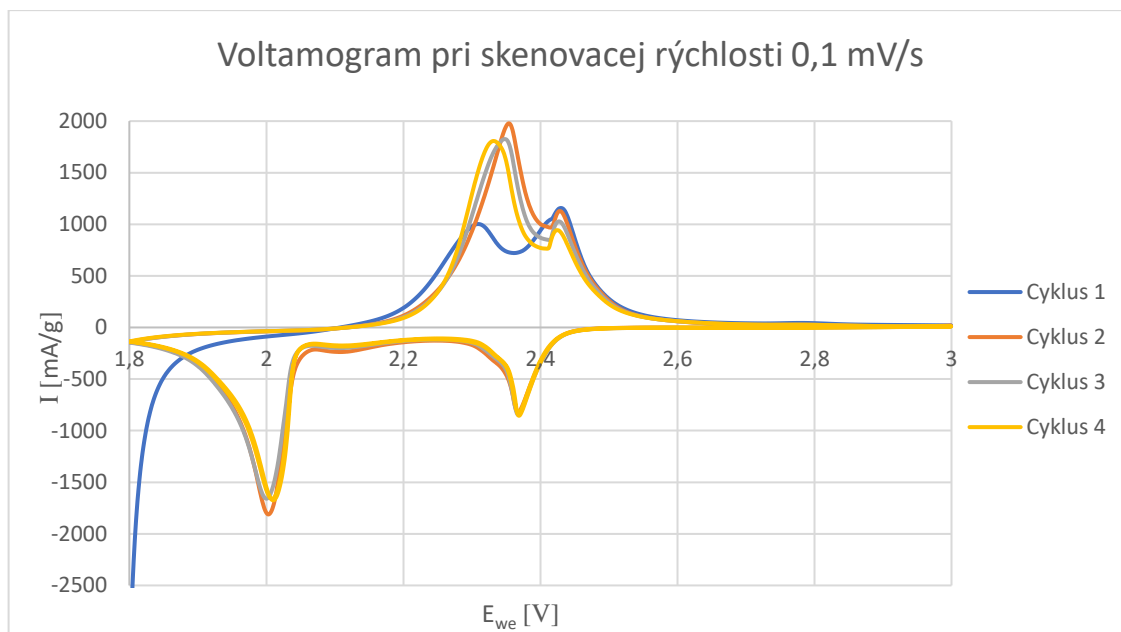
Elektrochemickou impedančnou spektroskopiou boli zhotovené výsledky, ktoré sú zobrazené na Graf 14 . Porovnávame impedanciu pred a po 20-tich cykloch pri záťaži 0,2 C. Môžeme vidieť, že odpor sa znížil a vodivosť elektródy vzrástla, takže síra zo štruktúry zmizla skoro úplne. So zvýšeným odporom súvisí aj výrazný pokles kapacity a nedostatočné zvodivenie síry touto materiálovou kombináciou.



Graf 14 - Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + HG3

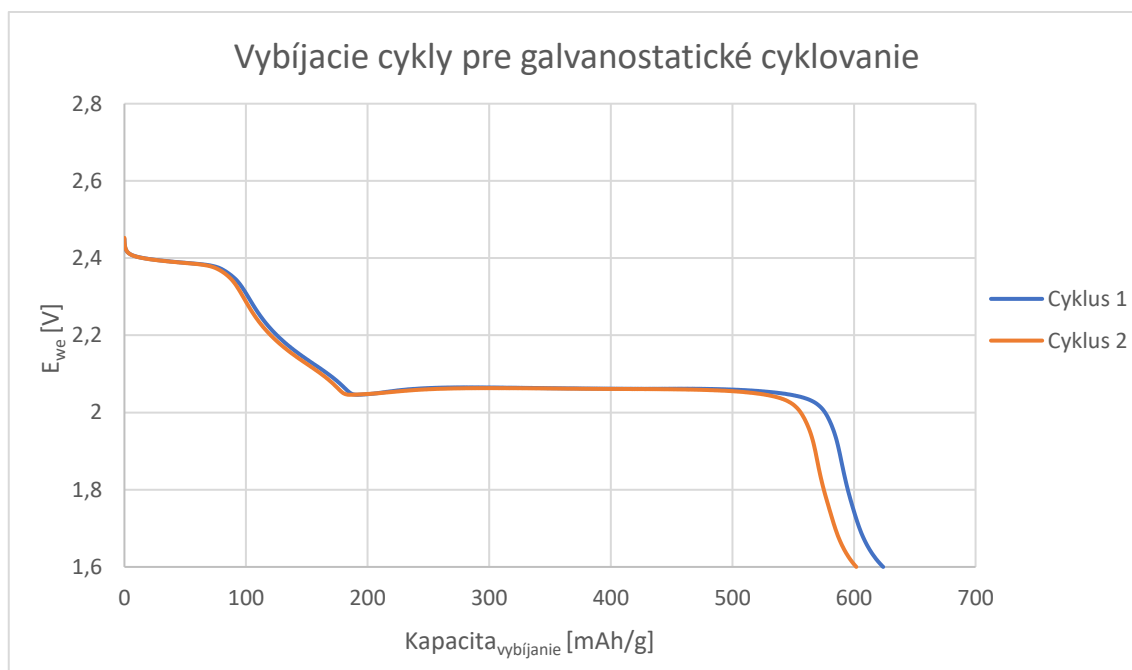
6.4.4 Vzorka č. 2: S + Super P + HG3 (meranie č. 2)

Na Graf 15 môžeme vidieť cyklickú voltametriu druhého merania materiálu HG3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (táto rýchlosť bola zvolená z dôvodu pomalého a teda podrobného vykreslenia celého priebehu). Potenciálové okno pri CV bolo zvolené 1,8 - 3 V, kde vidíme, že už od približne 2,7 V neprebíha žiaden dej (z tohto dôvodu sa v ďalších meraniach zvolilo potenciálové okno od 2,8 V). V anodickej časti (horná časť) vidíme dvojitý pík, ktorý je typický pre akumulátory Li-S. Maximálny prúd v tejto časti je 1971 mA/g (2,35 V) a druhý maximálny prúd je 1156 mA/g (2,43 V). Spodná katodická časť obsahuje dva píky, kde elektróda vydávala svoju energiu. Tieto píky zodpovedajú v Graf 16 približne jednotlivým platám. Prvý pík v katodickej časti je užší (zodpovedá prvému kratšiemu platu) a jeho maximálna hodnota prúdu je -828 mA/g pri potenciáli 2,36 V. Druhý širší pík v katodickej časti (zodpovedá druhému dlhšiemu platu) má maximálnu hodnotu prúdu 1812 mA/g pri potenciáli 2,0 V. Môžeme vidieť, že cykly sa neprekrývajú, čo nám opäť potvrdzuje menšiu stabilitu elektródy v porovnaní s predchádzajúcimi vzorkami.



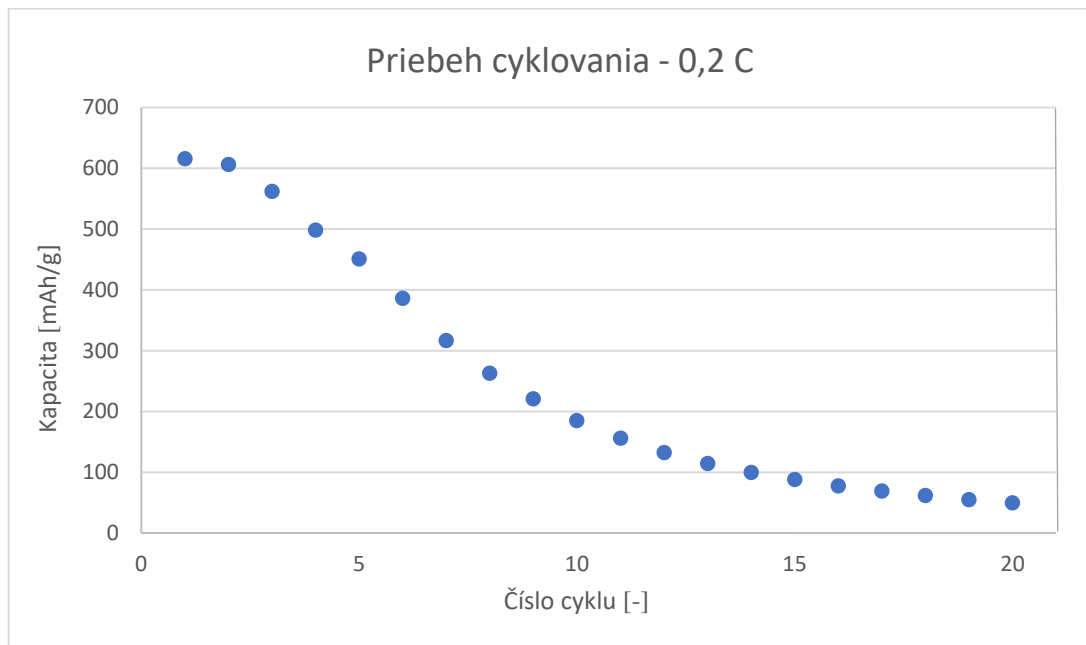
Graf 15 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + HG3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s

Na Graf 16 vidíme dva vybijacie cykly galvanostatického cyklovania. Potenciálové rozmedzie galvanostatického cyklovania je od 2,8 V (zvolené po predchádzajúcej CV) do 1,6 V (vytvorenie ochrannnej vrstvy). Oba cykly majú rovnaký priebeh a minimálne rozdielne maximálne kapacity – 624 mAh/g a 602 mAh/g. Na priebehoch môžeme vidieť 2 platá, ktoré ako už bolo spomenuté, približne zodpovedajú píkum v CV. Prvé kratšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza v potenciálovom rozmedzí 2,42 – 2,35 V a zhoduje sa s menším píkum v CV (Graf 15). Druhé dlhšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza pri potenciáli 2,04 – 2,06 V a zodpovedá potenciálu väčšieho píku v CV (Graf 15).



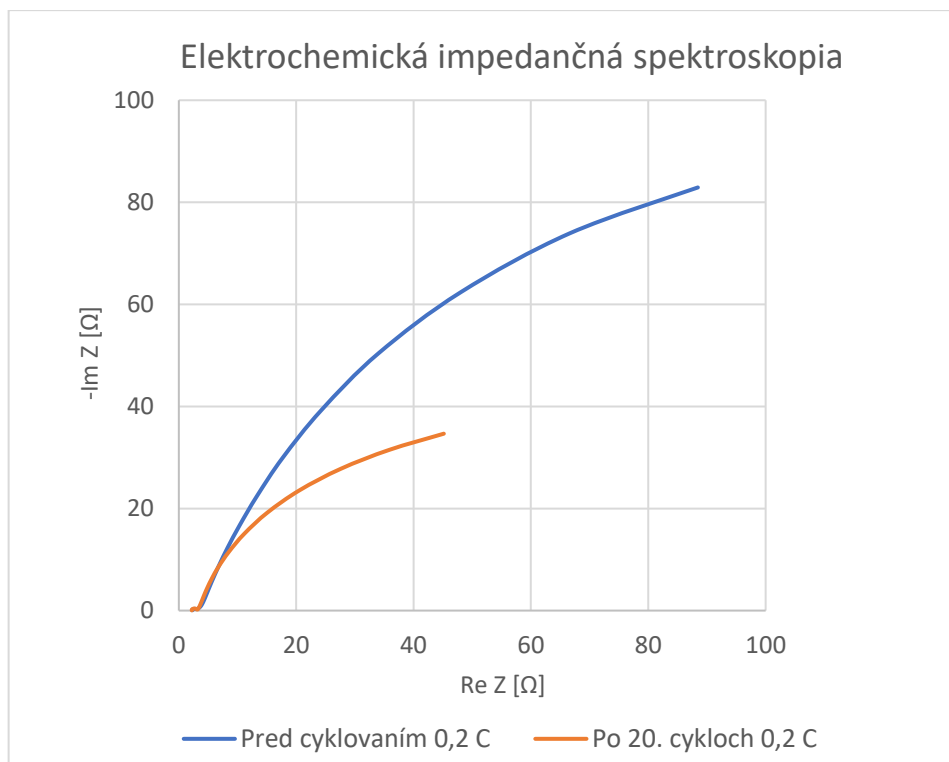
Graf 16 – Graf vybijacích cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + HG3

Pri meraní č. 2 materiálu HG3 bolo opäť zrealizovaných iba 20 prvých cyklov pri záťaži 0,2 C. Z dôvodu veľkého poklesu kapacity pri cyklovaní 0,2 C nemalo žiaden význam pokračovať v meraní. Na Graf 17 môžeme pozorovať pokles kapacity o 566 mAh/g, čo predstavuje pokles z celkovej kapacity o 91,8 %. Pritom maximálna hodnota kapacity, ktorá bola pri cyklovaní dosiahnutá je 616 mAh/g a minimálna po 20 cykloch 50 mAh/g. Pri oboch meraniach pozorujeme podobné nevýhodné vlastnosti materiálu HG3, ktoré nie sú kompatibilné pre akumulátor Li-S a nespĺňajú požadované vlastnosti. V prípade merania č. 2 klesla kapacita po 20 cykloch ešte nižšie ako v meraní č. 1 a tým sa nám nevhodné vlastnosti tohto uhlíkového materiálu potvrdili.



Graf 17 – Priebeh cyklovania pri záťaži 0,2 C vzorku S + Super P + HG3

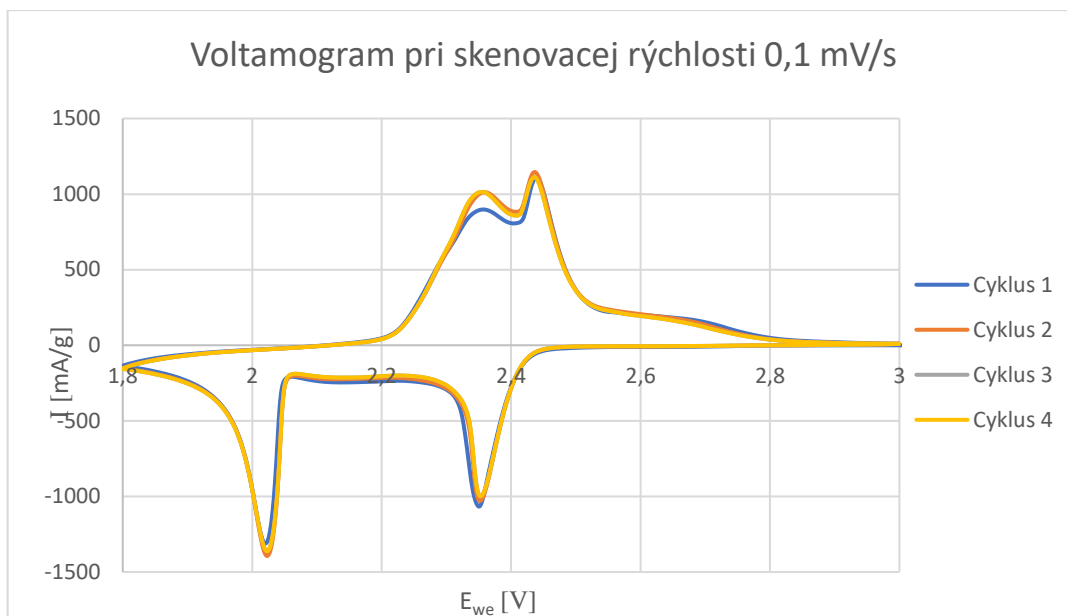
Elektrochemickou impedančnou spektroskopiou boli zhotovené výsledky, ktoré sú zobrazené na Graf 18. Porovnávame impedanciu pred a po 20-tich cykloch pri záťaži 0,2 C. V tomto prípade môžeme vidieť rovnaký výsledok ako pri meraní č. 1. Odpor sa po cyklovaní znížil, teda vodivosť elektródy vzrástla a výsledky sa potvrdili s meraním č. 1, čo je dané aj veľkým poklesom kapacity. Síra sa zo štruktúry vyplavila pravdepodobne skoro celá, takže uhlík nezaručil zachytenie síry do štruktúry.



Graf 18 – Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + HG3

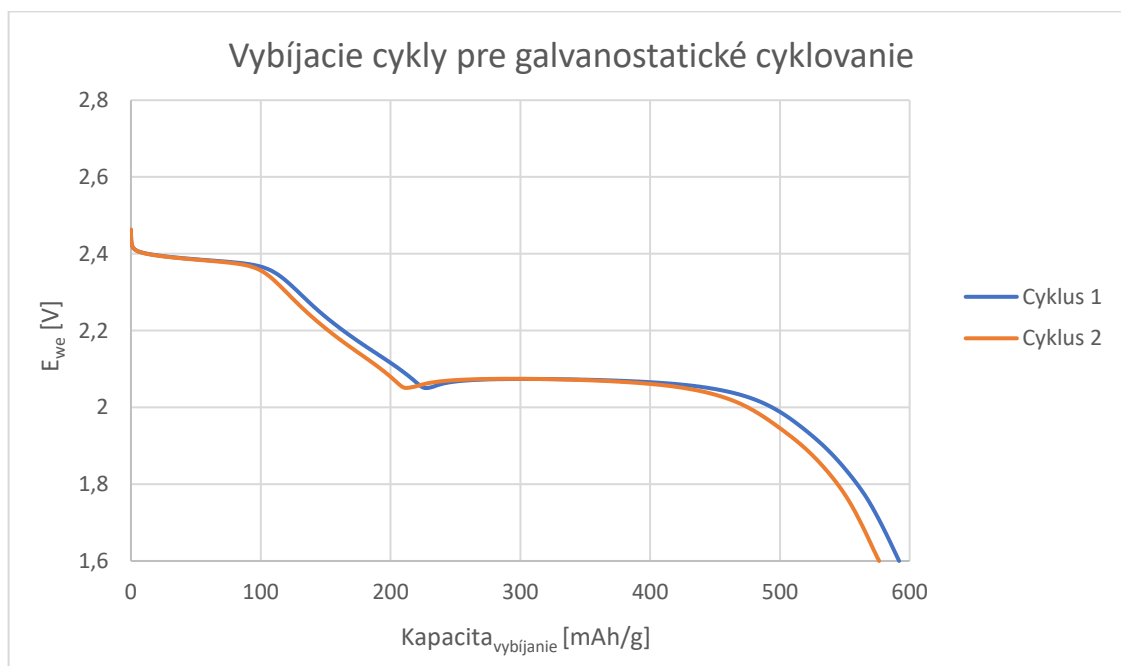
6.4.5 Vzorka č. 3: S + Super P + LD2N

Na Graf 19 pozorujeme cyklickú voltametriu pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (táto rýchlosť bola zvolená z dôvodu pomalého a teda podrobného vykreslenia celého priebehu). Potenciálové okno pri CV bolo zvolené 1,8 - 3 V (v ďalších meraniach sa zvolilo potenciálové okno od 2,8 V). V anodickej časti (horná časť) vidíme dvojité píky, ktorý je typický pre akumulátory Li-S. Na rozdiel od ostatných materiálov, táto CV má hodnotu prvého píku menšiu než druhého. Prvý menej ostrý pík má maximálny prúd 1114 mA/g pri 2,35 V a druhý vyšší pík má maximálnu hodnotu prúdu 1144 mA/g pri 2,43 V. Spodná katodická časť obsahuje dva píky, kde elektróda vydávala svoju energiu. Tieto píky zodpovedajú v Graf 20 približne jednotlivým platám. Prvý pík v katodickej časti je užší (zodpovedá prvému kratšiemu platu) a jeho maximálna hodnota prúdu je -1029 mA/g pri potenciáli 2,35 V. Druhý širší pík v katodickej časti (zodpovedá druhému dlhšiemu platu) má maximálnu hodnotu prúdu 1362 mA/g pri potenciáli 2,02 V. Pozorujeme, že cykly sa prekrývajú, z čoho sa môže vyvodíť stabilitu elektródy.



Graf 19 – Cyklická voltametria materiálu S + Super P + LD2N pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s

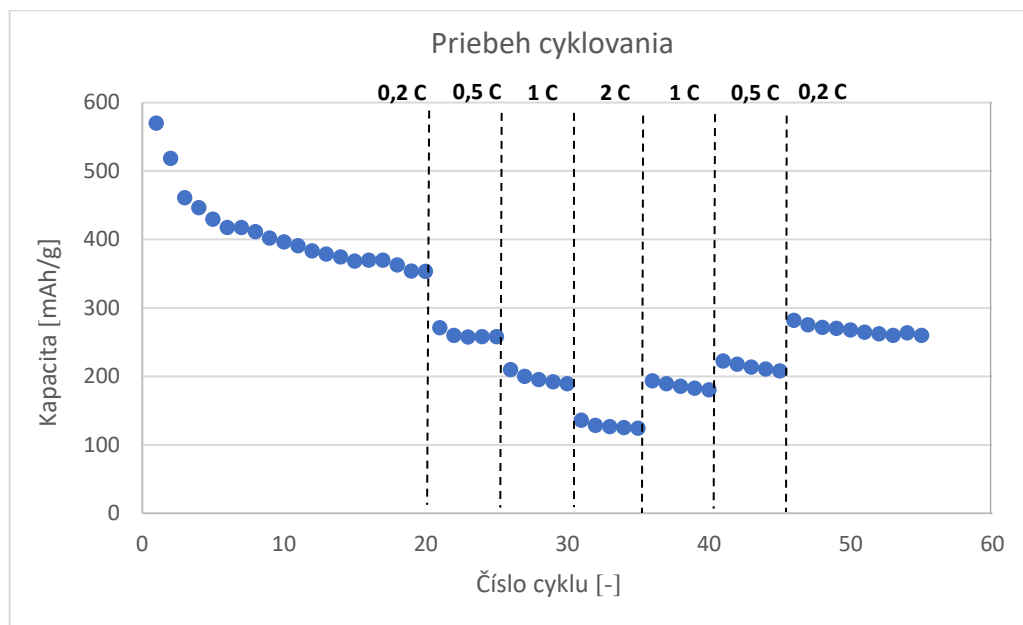
Na Graf 20 vidíme dva vybíjacie cykly galvanostatického cyklovania. Potenciálové rozmedzie galvanostatického cyklovania je od 2,8 V (zvolené po predchádzajúcej CV) do 1,6 V (vytvorenie ochrannnej vrstvy). Oba cykly majú rovnaký priebeh a minimálne rozdiely v ich maximálnych kapacitách – 576 mAh/g a 592 mAh/g. Na priebehoch môžeme vidieť 2 platá, ktoré ako už bolo spomenuté, približne zodpovedajú píkom v CV. Prvé kratšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza v potenciálovom rozmedzí 2,40 - 2,35 V a zhoduje sa s menším píkom v CV (Graf 19). Druhé dlhšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza pri potenciáli 2,05 V a zodpovedá potenciálu väčšieho píku v CV (Graf 19).



Graf 20 – Graf vybíjacích cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + LD2N

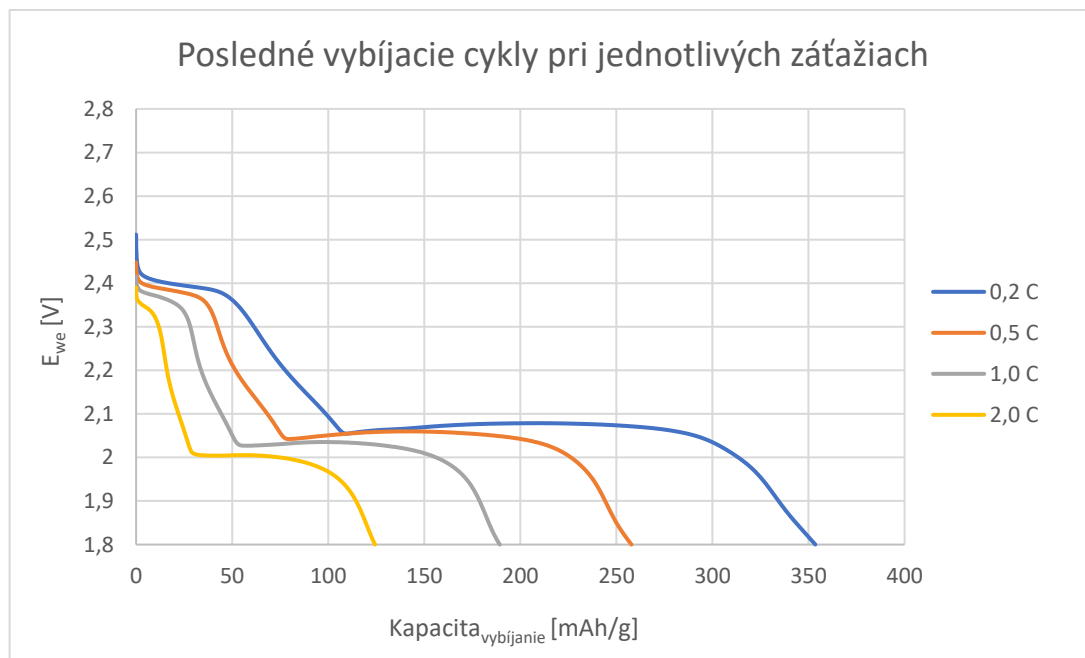
Graf 21 znázorňuje priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažach. Cyklovanie sa začalo pri 0,2 C po 20 cykloch, kde je pokles kapacity je výrazný hlavne v začiatkoch. Maximálna počiatková kapacita v prvom cykle bola 570 mAh/g, ktorá po 20 cykloch klesla na hodnotu 353,5 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles celkovej kapacity o 37,8 %. Pri ďalšom kroku sa cyklovalo 5 cyklami pri záťaži 0,5 C. Počiatková hodnota kapacity pri prvom cykle bola 271 mAh/g a cyklovanie bolo ukončené pri hodnote 258 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 54,7 %. Následne sa cyklovalo pri záťaži 1 C, kde opäť prebehlo 5 cyklov. Počiatková kapacita bola 209 mAh/g a po poslednom cykle 189 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 66,8 %. Posledné zvyšovanie záťaže v cyklovaní predstavovalo 5 cyklov pri 2 C. Počiatková hodnota kapacity pri tejto záťaži dosiahla 135 mAh/g a konečná 124 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 78,2 %. Nasledovalo opakované cyklovanie (5 cyklov) pri zníženej záťaži 1 C, ktoré začalo na hodnote 193 mAh/g a skončilo na hodnote kapacity 180 mAh/g. V porovnaní s predchádzajúcim cyklovaním pri 1 C počiatková kapacita (193 mAh/g) je o niečo vyššia ako bola konečná (189 mAh/g). V ďalšom kroku sa znížila záťaž na 0,5 C, kde výsledná kapacita po 5 cykloch (208 mAh/g) bola mierne nižšia než počiatková (222 mAh/g). V porovnaní s predchádzajúcim cyklovaním 0,5 C kapacita o niečo klesla. Posledné cyklovanie prebiehalo opäť na hodnote 0,2 C. Počiatková hodnota kapacity 281 mAh/g je o 72 mAh/g nižšia ako hodnota pri ukončení prvého cyklovania 0,2 C. Konečná hodnota kapacity po všetkých cykloch je 259 mAh/g. Ak porovnáme počiatkovú hodnotu kapacity pri prvom cykle (570 mAh/g) a poslednú hodnotu po 55 cykloch (260 mAh/g), pozorujeme celkový pokles kapacity o 163,1 mAh/g, čo predstavuje 54,4 % pokles z celkovej kapacity článku.

Pri porovnaní s referenčnou vzorkou (S + Super P) môžeme vidieť, že kapacita pri 2 C nie je veľmi rozdielna, takže môžeme usúdiť dobré zvodivenie. Taktiež o tom svedčí aj Graf 22, kde pokles potenciálu na spodnom plate je o 0,08 V medzi 0,2 C a 2 C a pri referenčnej vzorke je to viac ako 0,1 V (na 2 C je potenciál $\approx 1,97$ V). Síce na počiatku kapacita klesala rapídne, ale pozorujeme následnú stabilizáciu, čo znamená, že zadržovanie polysulfidov v elektróde je eliminované.



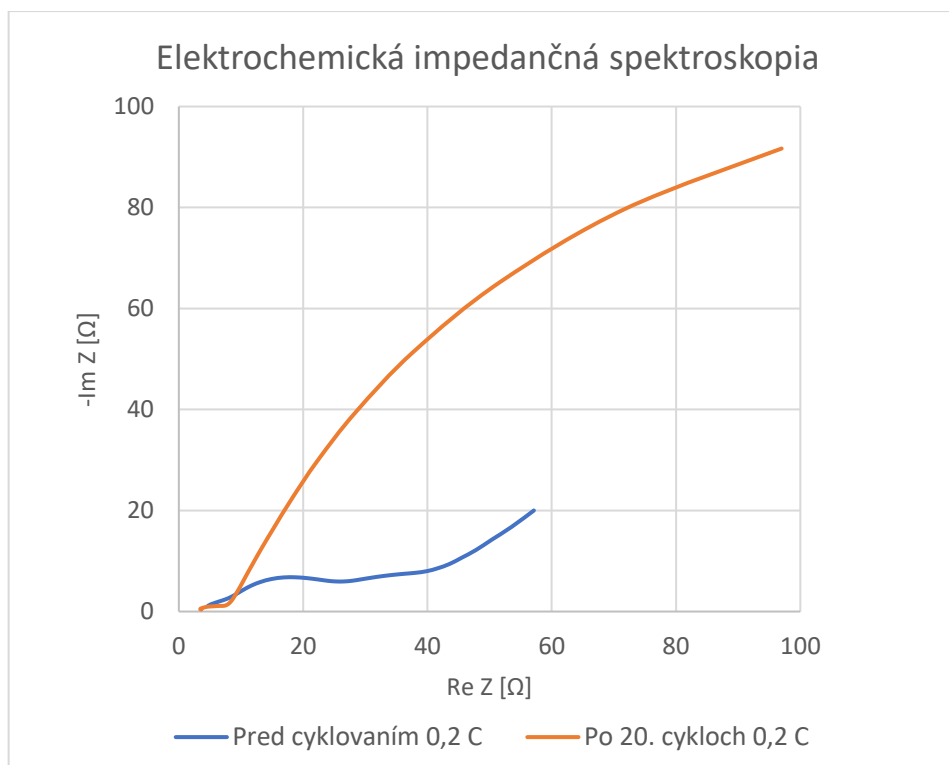
Graf 21 – Pribeh cyklovania pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + LD2N

Na Graf 22 vidíme posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažach. V grafe pozorujeme pokles kapacity aj pokles potenciálu. Potenciálové rozmedzie bolo zvolené od 2,8 V do 1,8 V. Maximálne dosiahnuté kapacity pri jednotlivých záťažach: 0,2 C – 354 mAh/g; 0,5 C – 258 mAh/g; 1 C – 189 mAh/g; 2 C – 124 mAh/g. Pozorujeme, že jednotlivé grafy sa neprekrývajú a ich maximálne kapacity sa veľmi odlišujú.



Graf 22 - Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + LD2N

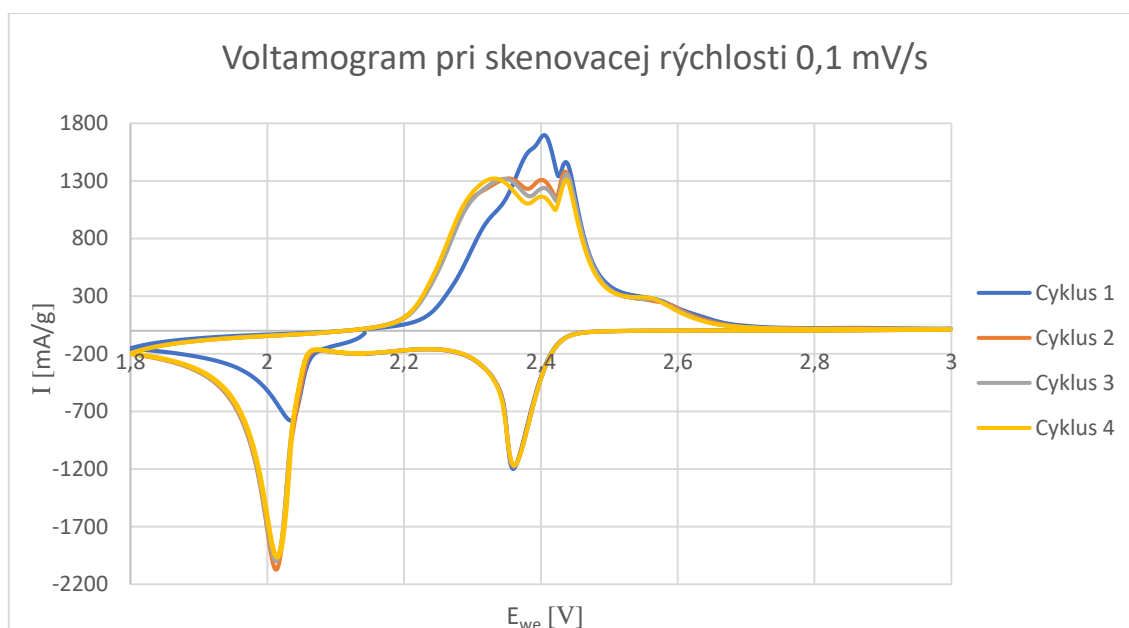
Graf 23 predstavuje porovnanie impedancie pred a po 20-tich cykloch pri záťaži 0,2 C. Hodnota R_{CT} klesla, takže došlo k nárastu vodivosti, čo je dané veľkým poklesom kapacity a tým vyplavením síry. Je vidieť, že R_{CT} je menšia než v prípade BP2000, takže zvodivenie je lepšie, ale zachytenie polysulfidov horšie. Sice má materiál dobrú teoretickú pórovitosť vysoké hodnoty kapacít (hlavne pri veľkej záťaži klesli hodnoty kapacity veľmi nízko).



Graf 23 – Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + LD2N

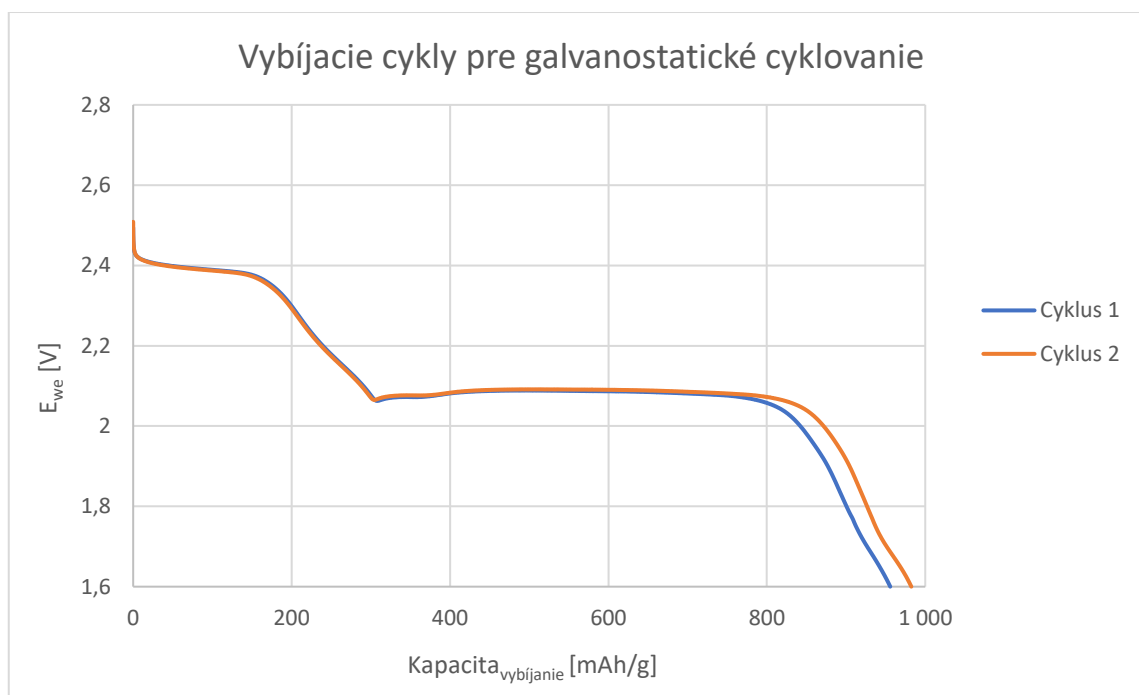
6.4.6 Vzorka č. 4: S + Super P + HD3

Graf 24 predstavuje cyklickú voltametriu pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s. Potenciálové okno pri CV bolo zvolené 1,8 - 3 V (v ďalších meraniach sa zvolilo potenciálové okno od 2,8 V). V anodickej časti (horná časť) vidíme 2 hlavné píky (typické pre akumulátory Li-S) a jeden stredový z dôvodu, že zmena uhlíku posunula oxidačné stavy. Maximálne hodnoty pík sú 1329 mA/g pri 2,33 V a 1380 mA/g pri 2,43 V. Spodná katodická časť obsahuje dva píky, kde elektróda vydávala svoju energiu. Tieto píky zodpovedajú v nasledujúcom grafe (Graf 25) približne jednotlivým platám. Prvý pík v katodickej časti je užší (zodpovedá prvému kratšiemu platu) a jeho maximálna hodnota prúdu je -1164 mA/g pri potenciáli 2,36 V. Druhý širší pík v katodickej časti (zodpovedá druhému dlhšiemu platu) má maximálnu hodnotu prúdu 2068 mA/g pri potenciáli 2,01 V. Pozorujeme, že cykly sa prekrývajú (okrem Cyklu 1), z čoho sa môže vyvodiť stabilita elektródy.



Graf 24 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + HD3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s

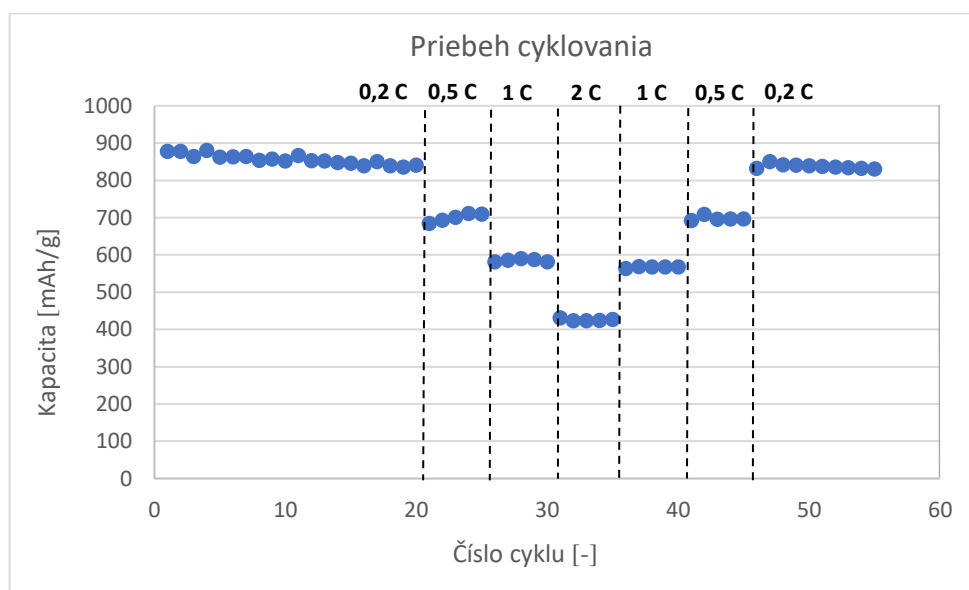
Graf 25 obsahuje dva vybijacie cykly galvanostatického cyklovania. Potenciálové rozmedzie galvanostatického cyklovania je od 2,8 V do 1,6 V. Oba cykly majú zhodný priebeh a minimálne rozdiely v ich maximálnych kapacitách – 955 mAh/g a 982 mAh/g. Na priebehoch môžeme vidieť 2 platá, ktoré ako už bolo spomenuté, približne zodpovedajú píkum v CV. Prvé kratšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza v potenciálovom rozmedzí 2,41 – 2,36 V a zhoduje sa s menším píkum v CV (Graf 24). Druhé dlhšie plató pre cyklus 1 a 2 sa nachádza pri potenciáli 2,09 V a zodpovedá potenciálu väčšieho píku v CV (Graf 24).



Graf 25 – Graf vybijacích cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + HD3

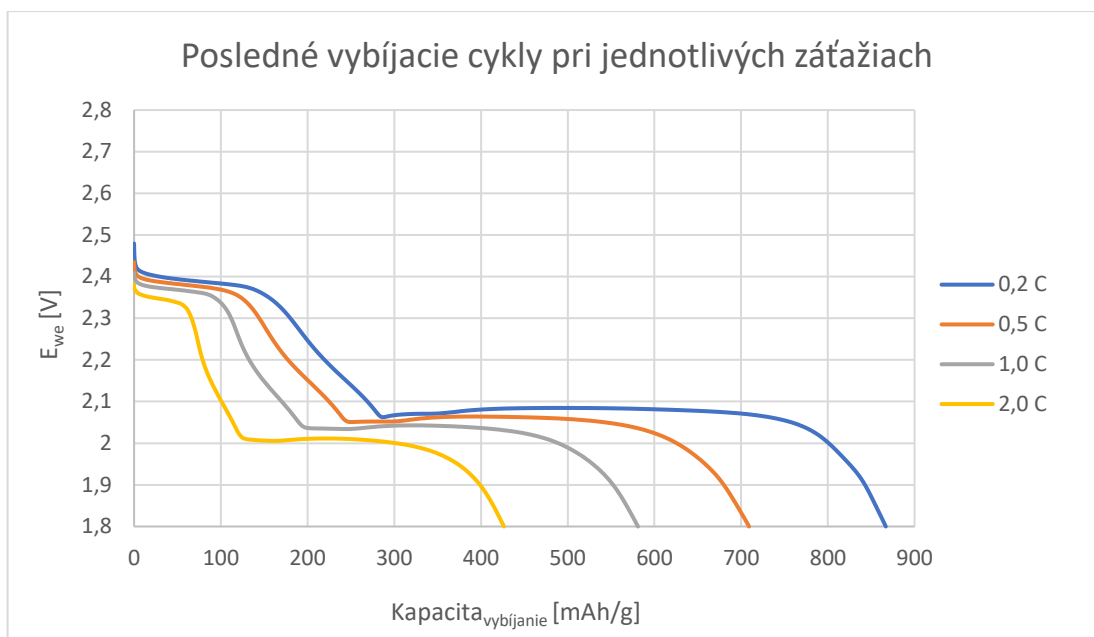
Graf 26 znázorňuje priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažiach. Už od počiatočného cyklovania 0,2 C môžeme pozorovať stabilitu elektródy (minimálny pokles v kapacite po 20-tich cykloch). Maximálna počiatočná kapacita v prvom cykle bola 877 mAh/g, ktorá klesla na hodnotu 840 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje pokles celkovej kapacity o 4,2 %. Pri ďalšom kroku sa cyklovalo 5 cyklami pri záťaži 0,5 C. Počiatočná hodnota kapacity pri prvom cykle bola 684 mAh/g a cyklovanie bolo ukončené pri hodnote 709 mAh/g. Tento rozdiel predstavuje nárast kapacity o 25 mAh/g. Následne sa cyklovalo pri záťaži 1 C, kde opäť prebehlo 5 cyklov. Počiatočná kapacita bola rovnaká ako konečná (581 mAh/g), takže elektróda potvrdzuje opäť svoju stabilitu aj pri zvyšovaní záťaže. Posledné zvyšovanie záťaže v cyklovaní predstavovalo 5 cyklov pri 2 C. Počiatočná hodnota kapacity pri tejto záťaži dosiahla 431 mAh/g a konečná 426 mAh/g. Tento minimálny rozdiel predstavuje pokles z celkovej kapacity o 51,4 %. Nasledovalo opakované cyklovanie (5 cyklov) pri zníženej záťaži 1 C, ktoré začalo na hodnote 563 mAh/g a skončilo na vyššej hodnote kapacity 568 mAh/g. V ďalšom kroku sa znížila záťaž na 0,5 C, kde výsledná kapacita po 5 cykloch (696 mAh/g) bola mierne vyššia než počiatočná (692 mAh/g). V porovnaní s predchádzajúcim cyklovaním 0,5 C kapacita klesla minimálne. Posledné cyklovanie prebiehalo opäť na hodnote 0,2 C. Počiatočná hodnota kapacity 832 mAh/g je o 8 mAh/g nižšia ako hodnota pri ukončení prvého cyklovania 0,2 C. Konečná hodnota kapacity po všetkých cykloch je 830 mAh/g. Ak porovnáme počiatočnú hodnotu kapacity pri prvom cykle (877 mAh/g) a poslednú hodnotu po 55 cykloch (830 mAh/g), pozorujeme celkový pokles kapacity o 47 mAh/g, čo predstavuje 5,3 % pokles z celkovej kapacity článku.

Pri porovnaní s referenčnou vzorkou (S + Super P) môžeme vidieť, že uhlíkový materiál HD3 je schopný ešte lepšie zvodivieť síru ako uhlík Super P osamote. Taktiež pozorujeme vysokú stabilizáciu, čo znamená, že migrácia polysulfidov (síra sa nevyplavuje) v elektróde je eliminovaná. Kapacita pri veľkých záťažiach klesla oproti referenčnej vzorke (aj oproti ostatným vzorkám) najmenej, takže článok je schopný podávať vysoký výkon aj pri veľkej záťaži.



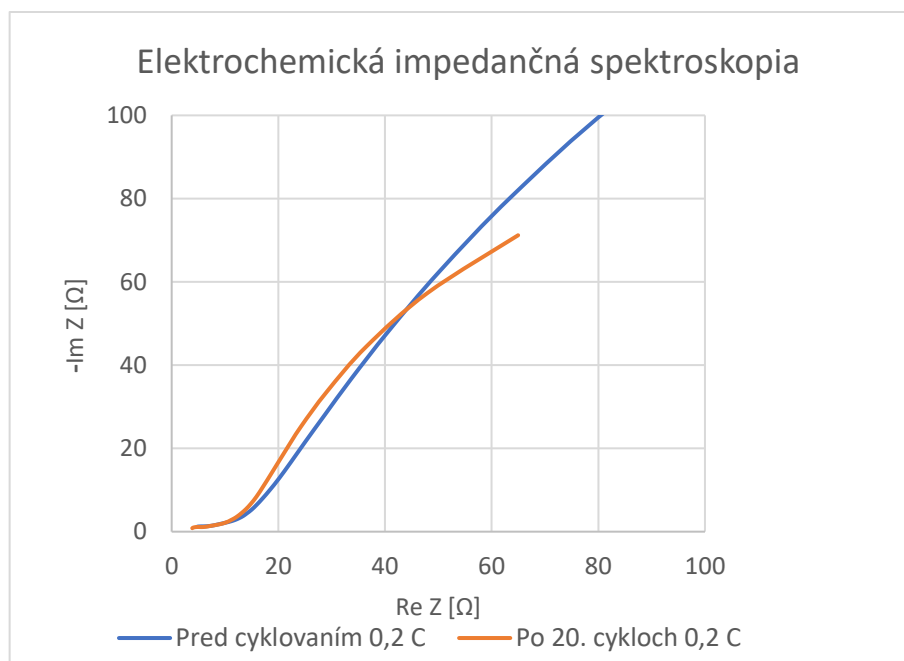
Graf 26 – Priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P + HD3

Graf 27 znázorňuje posledné vybijacie cykly pri jednotlivých záťažach. V grafe pozorujeme pokles kapacity aj malý pokles potenciálu. Potenciálové rozmedzie bolo zvolené od 2,8 V do 1,8 V. Maximálne dosiahnuté kapacity pri jednotlivých záťažach: 0,2 C – 867 mAh/g; 0,5 C – 709 mAh/g; 1 C – 581 mAh/g; 2 C – 426 mAh/g.



Graf 27 – Posledné vybijacie cykly pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + HD3

Graf 28, ktorý bol vyhotovený z výsledkov elektrochemickej impedančnej spektroskopie, porovnáva hodnoty odporu prenosu náboja pred a po 20 cykloch záťaže 0,2 C. Vidíme, že odpor po 20-tich cykloch klesá, čo naznačuje na dobré zvodivenie síry uhlíkom, takže náboj sa odvádza rýchlejšie. Taktiež nízky odpor koreluje s najväčšou kapacitou z pomedzi všetkých skúmaných prvkov.

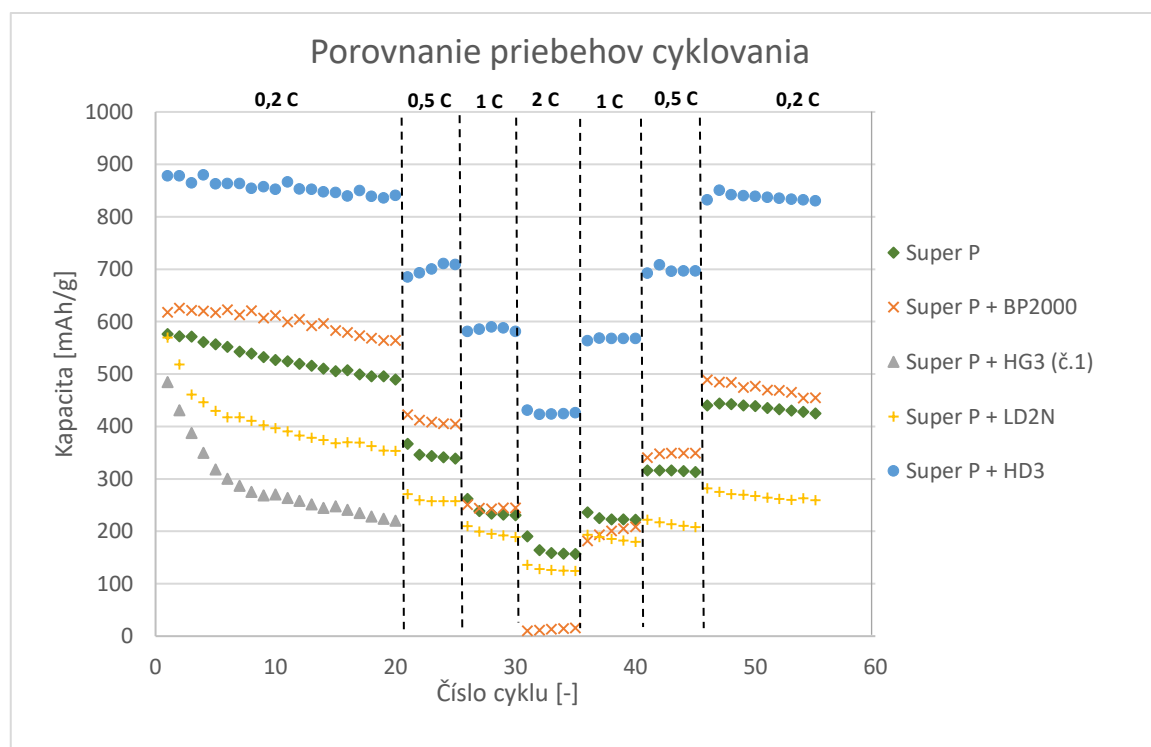


Graf 28 – Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + HD3

6.5 Porovnanie jednotlivých výsledkov

Graf 29 predstavuje prehľadné porovnanie všetkých skúmaných materiálov v jednom spoločnom grafe. Sú porovnávané zmeny kapacity pri rôznych záťažach. Na prvý pohľad môžeme vidieť, že materiál Super P + HD3 výrazne prevyšuje všetky ostatné zobrazené vzorky, vrátane referenčnej vzorky. Tento materiál prekonal ostatné vzorky nielen svojou veľmi dobrou stabilitou, ale aj vysokými hodnotami kapacity. Taktiež pozorujeme, že aj pri veľkých záťažach je tento materiál schopný podávať vysoký výkon. Ako už bolo spomenuté, pokles z celkovej kapacity po 55 cykloch bol len 5,3 % na rozdiel od referenčnej vzorky, kde kapacita poklesla až o 26,3 %. Môžeme vyvodiť najlepšie zvodivnenie síry práve materiálovou kombináciou Super P + HD3, takže síra počas cyklovania nebola vyplavovaná (bolo zabránené migrácii polysulfidov). Rovnako to platí aj pre referenčnú vzorku, ale s nižšou maximálnou kapacitou a menšou stabilitou.

Pri materiálovej kombinácii Super P + BP2000 pozorujeme dostatočnú stabilizáciu a vysoké hodnoty kapacity pri malej záťaži, avšak elektróda nie je schopná podávať výkony pri vysokej záťaži, čo vidíme na veľkom poklese kapacity pri záťaži 0,2 C takmer k nulovým hodnotám. Uhlík síru pravdepodobne nedostatočne zvodivnel a tým nebolo možné odvieŕť náboj z elektródy pri vyššom zaťažení, čo odpovedá aj najvyšším hodnotám impedancie. Pri materiáli HG3 bolo uskutočnených iba prvých 20 cyklov pri záťaži 0,2 C, pretože kapacita klesla na tak nízke hodnoty, že nemalo zmysel v meraní pokračovať. Materiál LD2N nespĺňa žiadnu z požiadaviek pre Li-S akumulátory (nepozorujeme stabilitu, vysokú kapacitu ani schopnosť podávať výkon pri veľkej záťaži).



Graf 29 – Porovnanie uhlíkových materiálov pri jednotlivých záťažach

ZÁVER

Diplomová práca pozostáva zo štyroch teoretických kapitol, ktoré predstavujú rozbor v oblasti batérií a akumulátorov, so špeciálnym zameraním na batériové zdroje v medicínskych aplikáciách a na pokročilé technológie v tejto problematike. V prvej kapitole boli zhrnuté elektrochemické články všeobecne, následne predstavené primárne a sekundárne zdroje. Lítiovým článkom sa venovala druhá kapitola. Po teoretickom rozbere funkčnej stránky nasleduje tretia kapitola, ktorá články začleňuje do zdravotníckej praxe. Posledná teoretická kapitola sa venovala novým technológiám v oblasti elektrochemických zdrojov.

Okrem teoretického rozboru práca obsahuje popis princípov meracích metód a experimentálnu časť. Cieľom praktickej časti bolo zostaviť Li-S elektrochemické články s použitím určitého pomeru síry, základného a prídavného uhlíku. Jednotlivé prídavné uhlíky a pomery materiálových zložiek boli zvolené školiteľom. Boli zrealizované 3 metódy meraní, ktoré boli použité na vyhodnocovanie výsledkov: cyklická voltametria, galvanostatické cyklovanie a elektrochemická impedančná spektroskopia. Výsledky meraní jednotlivých vzoriek boli porovnávané so vzorkou referenčnou, ktorá obsahovala plný pomer uhlíka Super P. Jednotlivé uhlíkové materiály, ktoré boli v určitom pomere pridávané do zmesi na zhotovenie Li-S článku sa vyznačujú pórovitosťou, ktorá má byť prospešná na zvodivenie síry a zabránenie migrácii polysulfidov. Spomínanými prídavnými uhlíkmi boli: BP2000, HG3, HD3 a LD2N. Vyhodnocovanými parametrami bola stabilita, veľkosť kapacity a schopnosť pracovať pri vysokej záťaži (v prípade tohto experimentu 2 C).

Po úspešnom zhotovení, zmeraní a vyhodnotení všetkých dostupných vzoriek sa zistilo, že najlepším kandidátom na zhotovovanie Li-S akumulátorov je kombinácia Super P a HD3. Tento prídavný uhlík má vhodnú veľkosť pórov, v ktorých je síra schopná sa zachytiť a tým sa náboj môže odvádzať rýchlejšie. Okrem toho má elektróda s HD3 vysokú kapacitu (877 mAh/g), ktorú si zachovala aj pri veľkej záťaži (423 mAh/g). Tento pokles kapacity predstavuje síce 51,4 %, ale oproti ostatným materiálom je táto hodnota veľmi atraktívna. Dokonca po uskutočnení celého cyklovania (55 cyklov) klesla kapacity oproti počiatočnej hodnote iba o 5,3 %. Elektróda s prídavným uhlíkom HD3 prekonala svojimi vlastnosťami všetky referenčnú vzorku S + Super P, ktorá taktiež vykazuje pozitívne vlastnosti. Druhým materiálom, ktorý splnil časť požadovaných vlastností, bol BP2000. Vykazuje dobrú stabilitu, vysokú kapacitu, no nie je schopný podávať výkon pri veľkej záťaži. Tento typ uhlíku nezviedol síru dostatočne, takže náboj sa nestihol odvieť pri požadovanom zaťažení. Zbytok skúmaných materiálov nevykazoval vhodné vlastnosti pre Li-S akumulátory.

Na túto diplomovú prácu by mohlo nadväzovať následné skúmanie vhodného pomeru základného a prídavného uhlíku (HD3 a BP2000). Nielen z dôvodov elektrochemických ale aj ekonomických, pretože cena uhlíku HD3 je vyššia než v klasického Super P.

LITERATÚRA

1. David Linden, Thomas B. Reddy. *Handbook of Batteries, Third Edition* . s.l. : McGraw-Hill, 2001. ISBN 0-07-135978-8.
2. Jiří Bureš. Luigi Galvani. *converter*. [Online] 2004. <http://www.converter.cz/fyzici/galvani.htm>. ISSN 1214-7591.
3. TASR. Alessandro Volta. *Školský servis*. [Online] 18. 2 2015. <http://skolskyservis.teraz.sk/zaujímavosti/alessandro-volta/16866-clanok.html>.
4. Wheelock, Harriet. Book of the month: Eusebio Valli's Experiments on Animal Electricity. *RCPI Heritage Centre Blog*. [Online] 27. 2 2013. <http://rcpilibrary.blogspot.com.es/2013/02/book-of-month-eusebio-vallis.html> .
5. Series and Parallel Battery Configurations. *Battery University*. [Online] 31. 7 2017. http://batteryuniversity.com/learn/article/serial_and_parallel_battery_configurations.
6. Jiří Vaněk, Petr Křivík. *Obnovitelné zdroje energie*. Brno : VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2014.
7. ENCYKLOPEDIA BRITANNICA. *Leclanché cell*. [Online] <https://www.britannica.com/technology/Leclanche-cell>.
8. Galvanické články. *CEZ*. [Online] <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/elektrina/fyz2.htm>.
9. Standardní redoxní potenciály kovů a galvanické články. *Elektronická učebnice*. [Online] ELUC. <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2282>.
10. Jiří Vaněk, Petr Křivík, Vítězslav Novák. *Alternativní zdroje energie*. Brno : FEKT Vysokého učení technického v Brně, 2006.
11. Technické sekundární články - AKUMULÁTOR. *COPT*. [Online] <https://coptkm.cz/portal/reposit.php?action=0&id=30861&revision=-1&instance=2>.
12. Batteries and Fuel Cells. *Lumen Learning*. [Online] Simple Book Production. <https://courses.lumenlearning.com/suny-chem-atoms-first/chapter/batteries-and-fuel-cells-2/>.
13. Structure and reaction formula of batteries. *Battery Association of Japan*. [Online] <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html>.
14. Rechargeable Batteries — compared and explained in detail. *Michael Bluejay's*. [Online] Battery Guide, 3 2015. <https://michaelbluejay.com/batteries/rechargeable.html>.
15. Articles of Incorporation. *SONY*. [Online] Sony Corporation, 19. 6 2009. <https://www.sony.net/>.
16. Lithium. *Fenomenální stránky o chemii*. [Online] Webgarden. <http://laboratory.jex.cz/menu/prvky-periodicke-tabulky-a-jine/lithium>.
17. *Li ion Battery Materials: Present and Future*. Naoki Nitta, Feixiang Wu , Jung Tae Lee, Gleb Yushin. USA : ELSEVIER, 2014, Zv. MATERIALS TODAY.

18. Greatbatch, Wilson. Lithium/silver vanadium oxide batteries for implantable defibrillators. *NCBI*. [Online] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2463584>.
19. Goonan, Thomas G. Lithium Use in Batteries. Virginia : U.S. Geological Survey, 2012.
20. Lithium ion battery primer. *Are we any closer?* [Online] 2013. 5 2013. <https://areweanycloser.wordpress.com/2013/05/20/lithium-ion-battery-primer/>.
21. Marschilok, E. S. Takeuchi R. A. Leising D. M. Spillman R. Rubino H. Gan K. J. Takeuchi A. C. *Lithium Batteries for Medical Applications*. Boston : Springer, Boston, MA, 2009. 978-0-387-92674-2.
22. Lithium Batteries for Medical Applications. *Techbriefs*. [Online] Contour Energy Systems, 1. 11 2012. <https://www.techbriefs.com/component/content/article/tb/techbriefs/biomedical/15110..>
23. Unipower. *Building batteries for life*. [Online] UNIPOWER. <http://www.unipower.com/>.
24. *Hybrid battery power source for implantable medical use*. Wilson Greatbatch, Jeffrey Deal. NY : United States Patent, 2006.
25. *Method for using high rate lithium electrochemical cell containing SVO/CF₃/SVO sandwich cathodes having gamma-SVO and mixture of gamma-SVO/epsilon-SVO*. Hong Gan, Esther Takeuchi. NY : United States Patent Application Publication, 2003.
26. How to Make Batteries in Medical Devices More Reliable. *BATTERY UNIVERSITY*. [Online] 26. 5 2015. http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_make_batteries_in_medical_devices_more_reliable.
27. *On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion*. Hyun Deog Yoo, Elena Markevich, Gregory Salitra, Daniel Sharon and Doron Aurbach. Israel, Bar-Ilan University : ELSEVIER, 2014.
28. Fares, Robert. Beyond the Hype: What's the Future of Batteries? *SCIENTIFIC AMERICAN*. [Online] 18. 2 2016. <https://blogs.scientificamerican.com/plugged-in/beyond-the-hype-what-s-the-future-of-batteries/>.
29. *Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices*. Sang C. Lee a, Woo Young Jung. s.l. : ELSEVIER, 2016.
30. Advanced technology. *OXIS energy*. [Online] <https://oxisenergy.com/technology/>.
31. *Simulating the polysulfide shuttle effect: a thermodynamically consistent, fully reversible, numerical Li/S-battery model*. Andreas F. Hofmann, David N. Fronczek, Arnulf Latz, Wolfgang G. Bessler. s.l. : Institute of Technical Thermodynamics - Computational Electrochemistry.

32. Qingsong Wang, Jun Jin, Xiangwei Wu, Guoqiang Ma, Jianhua Yang and. A shuttle effect free lithium sulfur battery based on a hybrid electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014.
33. *Scientists have created a thin composite film that gives lithium–sulfur cells exceptional durability*. Umair Irfan, ClimateWire. USA : SCIENTIFIC AMERICAN, 2017.
34. Chaffee, Ian. Looking for the next leap in rechargeable batteries. *Press room*. [Online] USC, 16. 2 2017. <https://pressroom.usc.edu/looking-for-the-next-leap-in-rechargeable-batteries/>.
35. *Nano-VB 2 Synthesis from Elemental Vanadium and Boron: Nano-VB 2 Anode/Air Batteries*. Stuart Licht, Chaminda Hettige, Jason Lau, Ulyana Cubeta, Hongjun Wu, Jessica Stuart and Baohui Wang. Washington : The Electrochemical Society, 2012.
36. *The Net Discharge Mechanism of the VB 2 /Air Battery*. Jessica Stuart, Amelia Hohenadel, Xuguang Li, Han Xiao, Jeff Parkey, Christopher P. Rhodes and Stuart Licht. Washington : Journal of The Electrochemical Society, 2015.
37. Studijní materiály. *Katedra fyzikální chemie*. [Online] http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf.
38. RNDr. Erik Szabo, PhD. Fyzikálna chémia – laboratórne cvičenia . *Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie*. [Online] 1. 9 2017. https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/chem/kfz/laboratorne-cvicenia/Cyklicka_voltametria_1.9.2017.pdf.
39. Das, Dr. Sankha. Urrjaa. *Cyclic Voltammetry*. [Online] 1. 8 2013. <http://urrjaa.blogspot.cz/2013/08/cyclic-voltammetry-urrjaa-p0110-2013.html>.
40. Metrohm, Autolab B.V. Galvanostatic charge-discharge of a Li-ion battery with Autolab. *Metrohm*. [Online] 10. 4 2014. <https://www.metrohm.com/sk-sk/aplikacie/AN-BAT-002#>.
41. Lvovich., Vadim F. *Impedance spectroscopy – applications to electrochemical and dielectric*. s.l. : Wiley , 2012.
42. Milan Perný, Vladimír Šály, Martin Kusko. Slovenská technická univerzita v Bratislave (STU). *Základy impedančnej spektroskopie a jej aplikácie pri skúmaní vlastností fotovoltických článkov a modulov*. [Online] http://ec.elf.stuba.sk/kme/buxus/docs/predmety/SMS/Mechatronici/Zaklady_impedancnej_spektroskopie.pdf.
43. Heraeus Group. *Porocarb Carbon Functional Additive*. [Online] https://www.heraeus.com/media/media/group/media_group/technology_report_online_1/2014_2/porocarb_carbon_functional_additive.pdf.

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1 – Sériové zapojenie štyroch článkov (5).....	3
Obr. 2 – Paralelné zapojenie štyroch článkov (5).....	4
Obr. 3 – Sériovo-paralelné zapojenie štyroch článkov (2S2P) (5)	4
Obr. 4 – Základná schéma Leclanché článku (7).....	5
Obr. 5 – Zloženie valcovitého alkalického článku s MnO_2 (6).....	7
Obr. 6 – Základná schéma článku Hg-Zn (6)	7
Obr. 7 – Schéma olovnatého akumulátora – nabíjanie (9)	10
Obr. 8 – Schéma olovnatého akumulátora - vybíjanie (9).....	11
Obr. 9 – Rez Ni-Cd akumulátorom (12).....	11
Obr. 10 – Zloženie Ni-MH akumulátora (13).....	13
Obr. 11 – Schéma Li/SVO článku (18).....	18
Obr. 12 – Schéma Li-ion špirálovitého a prizmatického akumulátora (10)	20
Obr. 13 – Jednoduchý diagram Li-ion článku (20).....	21
Obr. 14 – Znázornenie hybridného systému Li/SVO (25).....	25
Obr. 15 – Tri segmenty batérie (26)	27
Obr. 16 – Batériový cyklus očakávaní v čase (28)	28
Obr. 17 – Ragonov graf – porovnanie zdrojov energie: Wh/kg vs. W/kg (27)	29
Obr. 18 – Schematické zobrazenie článku Li-S (32)	31
Obr. 19 – Strata kapacity u Li-S článkov (31).....	31
Obr. 20 – Zmiešaná vodivá membrána u Li-S článku (34)	32
Obr. 21 – Porovnanie VB_2 článkov obsahujúcich makroskopickú alebo nanoskopickú VB_2 s kapacitou 5 mAh (36).....	34
Obr. 22 – Znázornenie priebehu cyklickej voltametrie (39).....	35
Obr. 23 – Sínusová prúdová odozva lineárneho prvku (42)	37
Obr. 24 – Nelineárny systém a jeho odpoveď na excitačný signál (42)	37

ZOZNAM GRAFOV

Graf 1 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s .	40
Graf 2 – Graf vybíjajících cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P	41
Graf 3 - Priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P	42
Graf 4 – Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P	42
Graf 5 - Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P	43
Graf 6 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + BP2000 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s.....	44
Graf 7 – Graf vybíjajících cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + BP2000.....	44
Graf 8 - Priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P + BP2000	45
Graf 9 - Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P + BP2000.....	46
Graf 10 - Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + BP2000 .	47
Graf 11 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + HG3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s.....	48
Graf 12 – Graf vybíjajících cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + HG3	48
Graf 13 – Priebeh cyklovania pri záťaži 0,2 C vzorku S + Super P + HG3	49
Graf 14 - Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + HG3	50
Graf 15 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + HG3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s.....	51
Graf 16 – Graf vybíjajících cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + HG3	51
Graf 17 – Priebeh cyklovania pri záťaži 0,2 C vzorku S + Super P + HG3	52
Graf 18 – Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + HG3	53
Graf 19 – Cyklická voltametria materiálu S + Super P + LD2N pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s.....	54
Graf 20 – Graf vybíjajících cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + LD2N	54
Graf 21 – Priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P + LD2N	56
Graf 22 - Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažiach vzorku S + Super P + LD2N	56
Graf 23 – Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + LD2N ...	57

Graf 24 – Cyklická voltametria vzorku S + Super P + HD3 pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s.....	58
Graf 25 – Graf vybíjacích cyklov galvanostatického cyklovania vzorku S + Super P + HD3	58
Graf 26 – Priebeh cyklovania pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + HD3 ..	59
Graf 27 – Posledné vybíjacie cykly pri jednotlivých záťažach vzorku S + Super P + HD3	60
Graf 28 – Elektrochemická impedančná spektroskopia vzorku S + Super P + HD3	60
Graf 29 – Porovnanie uhlíkových materiálov pri jednotlivých záťažach	61

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1 – Rozdiely medzi NiMh a NiCd (14)	13
Tab. 2 – Základné údaje o použitých uhlíkových materiáloch (43)	38

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

AAMI - Združenie pre rozvoj zdravotníckych prístrojov

AED – Automatický externý defibrilátor

AgNO₃ – Dusičnan strieborný

BP2000 – Čierne perly 2000

C – Veľkosť prúdu odpovedajúci vybitiu akumulátoru za jednu hodinu

CV – Cyklická voltametria

EDLC – Elektrický dvojvrstvový kondenzátor

EIS – Elektrochemická impedančná spektroskopia

HgO – Oxid ortuťnatý

Hg-Zn – Ortuť-zinkový článok

KB/S - Vysoko elektrovodivý uhlík

KOH – Hydroxid draselný

LAGP – Pevný elektrolyt v zložení lítium-alumínium-germánium-fosfát

Li/CuO – Lítium/Oxid meďnatý

Li/FeS₂ – Lítium/Železo disulfát

Li/MnO₂ – Lítium/Oxid manganičitý

Li/SO₂ – Lítium/Oxid siričitý

Li/SO₂Cl₂ – Lítium/Sulfurylchlorid

Li/SOCl₂ – Lítium/Oxid tionylu

Li/SVO – Lítium/Strieborný oxid vanádu

Li/V₂O₅ - Lítium/Oxid vanadičný

Li-ion – Litno-iónový akumulátor

LiNO₃ – Dusičnan lítny

Li-S – Systém kovového lítia a síry

MCM - Zmiešaná vodivá membrána

MnO₂ – Oxid manganičitý

NaOH – Hydroxid sodný

Ni-Cd – Nikel-kadmiový akumulátor

Ni-MH – Nikel-metalhydridový akumulátor

NiOOH – Oxidhydroxid niklu

NMP - N-metyl-2-pyrrolid

PbO₂ – Oxid olovičitý

PTFE - Polytetrafluóretylén

PVDF - Polyvinylidénfluorid

UPS – Zdroj neprerušovaného napájania

USA – Spojené štáty americké

V₂O₅ – Oxid vanadičný

VB₂ – Diborid vanádu

Zn-C – Zinkovo-uhlíkový článok

ZrO₂ – Oxid zirkoničitý